

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA SCHULTZ

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL PARA  
A ADSORÇÃO DE POLUENTES**

CURITIBA

2016

JULIANA SCHULTZ

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL PARA A  
ADSORÇÃO DE POLUENTES

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Química, no Curso de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Antonio Sálvio Mangrich  
Área de concentração: Química Analítica

CURITIBA

2016

---

SCH387o     Schultz, Juliana  
Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção  
de poluentes / Juliana Schultz. – Curitiba, 2016.  
138 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Antonio Sálvio Mangrich.

1. Química analítica. 2. Carvão ativado. 3. biomassa residual.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Mangrich, Antonio Sálvio III. Título.

CDD: 543

---

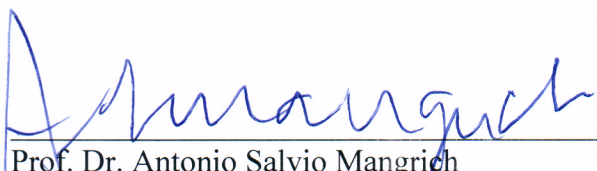
TERMO DE APROVAÇÃO

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA  
RESIDUAL PARA A ADSORÇÃO DE POLUENTES**

por

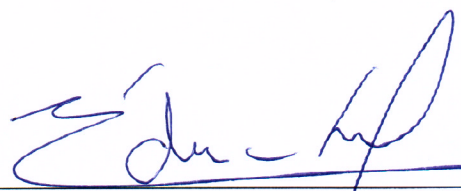
**JULIANA SCHULTZ**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



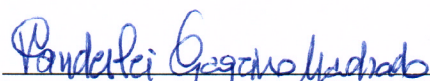
---

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



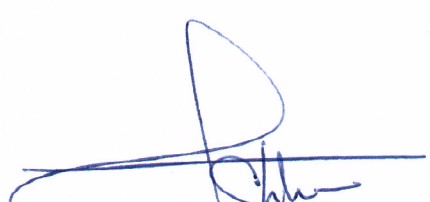
---

Prof. Dr. Éder Claudio Lima  
Instituto de Química – UFRGS




---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Dep. de Química – UFSC



---

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata  
Dep. de Química – UFPR



---

Prof.ª Dr.ª Vira Messerschmidt  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de agosto de 2016.



Dedico este trabalho aos meus pais, a minha querida avó Zeli,  
ao meu vôzinho do coração João (*In memoriam*)  
e a Amanda, por todo amor, dedicação e paciência.

## **AGRADECIMENTOS**

Há tantos a agradecer, por tanto se dedicarem a mim, não somente por terem ensinado, mas por terem-me feito aprender!

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich por me acolher sem em seu laboratório, pela sua orientação, preocupação, carinho e amizade nesses quatro anos.

Aos professores membros externos da banca examinadora, Prof. Dr. Éder Cláudio Lima (UFRGS) e Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado (UFSC) pela gentileza em aceitar prontamente o convite.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Iara Messerschmidt pelo aceite em compor a banca do exame de qualificação e pelas contribuições dadas e novamente pelo aceite para compor a banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Márcio Eduardo Vidotti Miyata pelo aceite em compor a banca do exame de defesa e pela ajuda com as análises de Raman junto com o Centro de microscopia eletrônica da UFPR.

Ao Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora por disponibilizar seu laboratório para que eu realizasse os testes de adsorção, além de toda a ajuda teórica e contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pelas correções dos meus relatórios anuais, contribuições na banca de qualificação, muito obrigada por todo o acompanhamento e tempo despendido.

Ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro por sempre me ajudar no laboratório de EPR.

Ao Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade (UFBA - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente, (INCT EA) por todo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro (UEPG) por possibilitar a realização das análises de MEV no DEMA-UEPG.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão (UFS) por possibilitar a realização das análises de BET no DQ-UFS.

A Profa. Dra. Conceição Aparecida Kindermann (UNISUL), minha tia, madrinha, por sempre fazer as correções gramaticais nos meus trabalhos.

Ao Grupo LABPPAM, Estela, Tassya, Andrea, Mayara, Aline, Carol e as que já saíram Laiéli, Edy, Amanda, Pri, Liliam, Karen, Marta, Ingrid e Younas, pela ajuda, amizade, risadas, fofocas.

Ao Grupo TECNOTRATER em especial a Suzi e ao Rodrigo e a infiltrada Liziê, por todo ajuda.

Ao Departamento de química, a Pós Graduação em Química e aos professores do programa, que contribuíram para a realização desse trabalho.

As amigas e amigos de outros laboratórios, Jaqueline, Paty, Suélen, Silvia, Ariana, Rafa "novo", Rafa "velho", Sirlon.

As "tias" da limpeza, por sempre manterem limpo o DQ e o LABPPAM.

Ao Paulo, antigo hialotécnico da universidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

À Minha Família, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente!

A Amanda, por todo companheirismo, paciência, apoio e por sempre acreditar em mim, e a sua família, que me adotou nos últimos quase dois anos.

Ao grupo Jamor, que me aguenta todas as sextas feiras.

As amigas e amigos da vida.

Obrigada a todos aqueles, inclusive não citados, que contribuíram, incentivaram ou participaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Por final, a aquele, que me permitiu tudo isso, ao longo de toda a minha vida, a você meu DEUS, obrigada.

*“It's no trick to get the right answer when you have all the data. The real creative trick is to get the right answer when you have only half of the data in hand and half of it is wrong and you don't know which half is wrong. When you get the right answer under these circumstances, you are doing something creative.”*

Melvin Calvin

## RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de biomassa do mundo e muitas vezes, essa biomassa não é utilizada pela indústria geradora, podendo transformar em um poluente ambiental. A indústria de tanino, utiliza a casca da *Acacia mearnsii*, mais conhecido como acácia negra para a obtenção do seu produto, porém a casca da acácia negra contém somente 20-40% de tanino, resultando em cerca de 70% de resíduos após a sua extração. Neste trabalho foi usada a casca esgotada da acácia negra para a produção de carvão ativado, um material que é amplamente utilizado como adsorvente. Utilizou-se  $\text{ZnCl}_2$  como reagente de ativação química, que foi testado em dois diferentes tempos de impregnação (06:30 e 13 h), além de duas taxas de aquecimento (5 e 10 °C/min) e duas temperaturas de carbonização (400 °C e 600 °C). Para as amostras com maior área superficial específica (ASE), realizou-se novo experimento utilizando menor proporção de  $\text{ZnCl}_2$ . As amostras foram caracterizadas por MEV, Raman, FTIR, EPR e pelo BET. Por MEV foi observado uma morfologia superficial irregular. Fendas, fissuras e poros foram observadas em algumas das imagens de MEV. Nos espectros de FTIR foram observadas principalmente bandas de estiramento O-H, C-H, C-O, C=C e deformação axial de grupos C=O. Na análise por EPR, as amostras apresentaram uma única linha de ressonância com  $g \sim 2,00$  característica de radical livre orgânico (RLO). Foram observadas variações na valores  $g$  para o RLO, com as diferentes taxas de aquecimento, bem como a variação da largura de linha de acordo com a temperatura final de carbonização. A maioria das amostras mostraram uma ASE acima 1000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , com um valor médio de 1360  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , em que a maior ASE foi de 1525  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Todas as amostras apresentaram microporos de acordo com a IUPAC, com um valor médio de 1,4 nm. As amostras preparadas, juntamente com uma amostra de carvão ativado comercial (CAC), foram testadas na adsorção dos hormônios estrona (E1), 17- $\beta$ estradiol (E2) e 17- $\alpha$ etinilestradiol (EE2). As amostras com as mais elevadas ASE mostraram uma remoção de 100 % para os três hormônios em 60 min de tempo de contato, enquanto o CAC mostrou uma adsorção máxima de 97% somente após 180 min de contato. Para investigar o mecanismo de adsorção dos hormônios, constantes de adsorção foram determinadas utilizando-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e difusão intra-partícula. Para avaliar a capacidade máxima de adsorção ( $Q_{\text{max}}$ ), escolheu-se a amostra com os melhores resultados perante adsorção dos hormônios e realizou-se um estudo de equilíbrio utilizando o corante violeta cristal, obtendo-se um valor de  $Q_{\text{max}}$  de 235,2  $\text{mg g}^{-1}$ .

Palavras-chave: carvão ativado, biomassa residual, acácia negra, adsorção, hormônios, micropoluentes.

## ABSTRACT

Brazil is one of the biggest biomass producers in the world, and often this biomass is not used for the generating industrial products, could transform in an environmental pollutant. The tannin industry, used the bark of *Acacia mearnsii*, known as black wattle for obtaining their product, however the black wattle bark contains only 20-40% tannin, resulting in about 70% of the residues after extraction. In this work we used exhausted shell of black wattle for the production of activated carbon, a material that is widely used as adsorbent. We used  $\text{ZnCl}_2$  as activating chemical reagent. It was tested two different impregnation times (6:30 and 13h), as well as were tested two carbonization heating rate (5 and 10 °C/min) and two carbonization temperature (400°C and 600°C). For the samples with higher specific surface area (SSA), a new experiment using smaller proportion of  $\text{ZnCl}_2$  was made. The samples were characterized by SEM, Raman, FTIR, EPR and by the BET methods. By SEM analyses was observed that the superficial morphology were irregular and varied. Cracks, crevices and pores were observed in some of the SEM images. In the FTIR spectra were observed mainly stretching bands O-H, C-H, C-O, C=C and axial deformation of C=O groups. In the EPR analysis, the samples showed a single resonance line with  $g \sim 2.00$  characteristic from OFR. Variances in the EPR  $g$  values for the OFR, with the heating rate differences, as well as linewidth variation according to the final temperature of carbonization were observed. Most samples showed a specific surface area (SSA) above  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , with a mean value of  $1360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , where the largest SSA was  $1525 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . All the samples showed micropores according to the IUPAC, with a mean value of 1.4 nm. The prepared samples, along with a commercial activated carbon sample (CAC), were tested in the adsorption of hormones estrone (E1), 17- $\beta$ estradiol (E2) and 17- $\alpha$ etinilestradiol (EE2). Samples with higher SSA showed a removal of 100% for all three hormones in 60 min of contact time, while the CAC showed a maximum adsorption of 97% after 180 min comment contact. To investigate the mechanism of hormone adsorption, adsorption constants were determined using pseudo-first order, pseudo second-order, general order and intraparticle diffusion model. To evaluate the maximum adsorption capacity ( $Q_{\text{max}}$ ), the sample with the best results of hormone adsorption was chosen for achieving a equilibrium study using crystal violet dye, the result of  $Q_{\text{max}}$  was  $235.2 \text{ mg g}^{-1}$ .

Key-words: activated carbon, biomass waste, black wattle, adsorption, hormones, micropollutants.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diferentes tipos de poros com relação à forma: (A) poro aberto, (T) poro aberto de transporte, (F) poro fechado.....	20
<b>Figura 2.</b> Fluxograma do processo de ativação física.....	21
<b>Figura 3.</b> Fluxograma do processo de ativação química.....	22
<b>Figura 4.</b> Etapas da adsorção em uma partícula porosa.....	27
<b>Figura 5.</b> Forno cilíndrico (a) e sistema para carbonização (b).....	35
<b>Figura 6.</b> Primeira etapa da pirólise: desidratação da biomassa. ....	45
<b>Figura 7.</b> Segunda etapa da pirólise: degradação da hemicelulose. ....	45
<b>Figura 8.</b> Terceira etapa da pirólise: degradação da celulose. ....	46
<b>Figura 9.</b> Quarta etapa: degradação da lignina.....	46
<b>Figura 10.</b> Quinta etapa: formação de produtos combustíveis ....	46
<b>Figura 11.</b> Difratoograma de raios X típico de ZnO.....	48
<b>Figura 12.</b> Difratoogramas de raios X das amostras: (azul) após carbonização a 250 °C; (verde) após carbonização a 600 °C sem lavagens; (vermelho) após carbonização a 600 °C com lavagens.....	49
<b>Figura 13.</b> Imagem obtida por MEV da casca esgotada de acácia negra. ....	55
<b>Figura 14.</b> Imagens obtidas por MEV de algumas amostras em diferentes ampliações: CACE4 <sub>a</sub> (10kx), CACE4 <sub>b</sub> (12kx), CACE5 <sub>b</sub> (5kx), CACE8 <sub>c</sub> (2400x), CACE4 <sub>c</sub> (1200x), CACE3 <sub>c</sub> (2400x).....	57
<b>Figura 15.</b> Micrografia da amostra CACE6a na ampliação de 240x e 2400x.....	58
<b>Figura 16.</b> Espectros das amostras de carvão ativado, obtidas na proporção 1:2 (biomassa:ZnCl <sub>2</sub> ) e da biomassa in natura (CE). ....	59
<b>Figura 17.</b> Espectros das amostras de carvão ativado, obtidas na proporção 1:1 (biomassa:ZnCl <sub>2</sub> ) e da biomassa in natura (CE).....	59
<b>Figura 18.</b> Espectros Raman das amostras CACE3a em vermelho (TI= 6:30 h, TC= 600 °C e TA= 5 °C/min) e CACE6a em amarelo(TI= 13 h, TC= 400 °C e TA= 10 °C/min).....	62
<b>Figura 19.</b> Exemplo do procedimento de ajuste das curvas Lorentzianas das bandas D e G.....	63
<b>Figura 20.</b> Espectro de EPR da amostra CACE3 <sub>a</sub> (TI= 6:30 h, TC= 600 °C e TA= 5 °C/min) em campo magnético de 5000 G e na temperatura ambiente (~300 K).....	65

<b>Figura 21.</b> Espectros de EPR das amostras CACE3 <sub>a,c</sub> , CACE4 <sub>a,c</sub> , CACE7 <sub>a,c</sub> e CACE8 <sub>a,c</sub> em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K).....	67
<b>Figura 22.</b> Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:2 carbonizadas a 400 °C em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K). .....	68
<b>Figura 23.</b> Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:2 carbonizadas a 600 °C em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K).....	68
<b>Figura 24.</b> Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:1 carbonizadas a 600 °C.....	69
<b>Figura 25</b> - Estrutura dos hormônios estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol desenhadas e com as dimensões calculadas com o software MarvinSketch e Marvin Space versão 16.6.20 respectivamente.....	77
<b>Figura 26.</b> Curva analítica de 17β-estradiol - E2 - (A), 17α-etinilestradiol - EE2 - (B) e Estrona - E1 - (C) E1 usadas para determinação de sua concentração (mg L <sup>-1</sup> ), a partir da área integrada dos picos detectados por DAD (λMáx = 197 nm). Nota: fase móvel: água/acetonitrila (45:55 %); vazão: 0,8 mL min <sup>-1</sup> ; volume de injeção: 50 µL; temperatura da coluna: 30 ± 2 °C.....	78
<b>Figura 27.</b> Cromatogramas nas várias concentrações dos hormônios 17β-estradiol (E2), 17α-etinilestradiol (EE2) e estrona (E1).....	79
<b>Figura 28.</b> Curva de cinética de adsorção do hormônio estrona (E1) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg.....	80
<b>Figura 29.</b> Curva de cinética de adsorção do hormônio 17β-estradiol (E2) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg.....	80
<b>Figura 30.</b> Curva de cinética de adsorção do hormônio 17α-etinilestradiol (EE2) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg. ....	81
<b>Figura 31.</b> Modelo de difusão intrapartícula do hormônio E1 (amostra CACE3a).....	89
<b>Figura 32.</b> Modelo de difusão intrapartícula do hormônio E1 (amostra CACE6a).....	90
<b>Figura 33.</b> Porcentagem de remoção do hormônio E1 pelas amostras CACE3 <sub>a</sub> (Carvão 3a), CACE5 <sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6 <sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7 <sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial.....	91
<b>Figura 34.</b> Porcentagem de remoção do hormônio E2 pelas amostras CACE3 <sub>a</sub> (Carvão	



3a), CACE5 <sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6 <sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7 <sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial. ....	91
<b>Figura 35.</b> Porcentagem de remoção do hormônio EE2 pelas amostras CACE3 <sub>a</sub> (Carvão 3a), CACE5 <sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6 <sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7 <sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial. ....	92
<b>Figura 36.</b> Estrutura do corante CV desenhada e com as dimensões calculadas com o software MarvinSketch e Marvin Space versão 16.6.20 respectivamente.....	94
<b>Figura 37.</b> Potencial de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) para a amostra CACE3a. ....	95
<b>Figura 38.</b> Isotermas de adsorção para a remoção do CV na temperatura de 25 °C e tempo de contato de $\approx$ 24 h.....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Informações e características dos hormônios em estudo nesse trabalho.....	24
<b>Tabela 2.</b> Planejamento fatorial $2^3$ realizado com as amostras de casca esgotada de acácia negra.....	34
<b>Tabela 3.</b> Amostras preparadas na proporção 1:1 (biomassa: $\text{ZnCl}_2$ ).....	37
<b>Tabela 4.</b> Condições cromatográficas para E1, E2 e EE2.....	39
<b>Tabela 5.</b> Massa final das amostras de CA após secagem.....	49
<b>Tabela 6.</b> Rendimento das amostras obtidas neste trabalho.....	50
<b>Tabela 7.</b> Dados do planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	51
<b>Tabela 8.</b> Resultados do planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	52
<b>Tabela 9.</b> Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	53
<b>Tabela 10.</b> Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	54
<b>Tabela 11.</b> Comprimento de onda das bandas de C-O e C=C de acordo com a temperatura de carbonização.....	61
<b>Tabela 12.</b> Resultados experimentais Raman das amostras CACE3a, CACE7a, CACE5a e CACE6a.....	64
<b>Tabela 13.</b> Valores do fator g para as amostras de CA do planejamento fatorial $2^3$ (preparadas na proporção 1:2 de $\text{ZnCl}_2$ ).....	65
<b>Tabela 14.</b> Valores do fator g para as amostras de CA preparadas na proporção 1:1 de $\text{ZnCl}_2$ .....	66
<b>Tabela 15.</b> Alguns parâmetros de EPR para as amostras de CA.....	69
<b>Tabela 16.</b> Área superficial específica (ASE), volume médio de poros (VTP) e tamanho médio de poros (TMP).....	70
<b>Tabela 17.</b> Área superficial específica (ASE) de carvões ativados, preparados quimicamente com $\text{ZnCl}_2$ com diferentes biomassas.....	71
<b>Tabela 18.</b> Resultados do planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	73
<b>Tabela 19.</b> Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de	

carvão ativado.....	73
<b>Tabela 20.</b> Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ da obtenção de carvão ativado.....	75
<b>Tabela 21.</b> Área superficial específica (ASE) e largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ) das amostras de CA.....	76
<b>Tabela 22.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE3 <sub>a</sub> .....	82
<b>Tabela 23.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE5 <sub>a</sub> .....	83
<b>Tabela 24.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE6 <sub>a</sub> .....	84
<b>Tabela 25.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE7 <sub>a</sub> .....	85
<b>Tabela 26.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE4 <sub>c</sub> .....	86
<b>Tabela 27.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE7 <sub>c</sub> .....	87
<b>Tabela 28.</b> Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra de carvão comercial.....	88
<b>Tabela 29.</b> Porcentagem de remoção de E1, E2 e EE2 em 30 min e as respectivas ASEs das amostras.....	93
<b>Tabela 30.</b> Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante CV, utilizando carvão ativado como adsorvente. Condições: temperatura 25 °C; massa: 20 mg; pH 8.....	96
<b>Tabela 31.</b> Valores da capacidade de adsorção ( $Q_{max}$ ) do corante CV em carvão ativado.	97

## LISTA DE SIGLAS

ASE - Área superficial específica  
BET - Brunauer, Emmett e Teller  
CA - Carvão ativado  
CAC - Carvão ativado comercial  
CAG - Carvão ativado granular  
CAP - Carvão ativado em pó  
CE - Casca esgotada  
VC - Violeta cristal  
DAD - Detector de arranjo de fotodiodos  
EPR - Electron paramagnetic resonance spectroscopy  
FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy  
HPLC - High performance liquid chromatography  
 $I_D/I_G$  - Razão entre a área das bandas D e G  
IE - Interferentes endócrinos  
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
 $M_f$  - Massas finais  
MM - Massa molar  
PE - Poluentes emergentes  
pH - Potencial hidrogeniônico  
 $pH_{PCZ}$  - Potencial de carga zero  
POP - Poluentes orgânicos persistentes  
PV - Pressão de vapor  
RLO - Radical livre orgânico  
TA - Taxa de aquecimento  
TC - Temperatura final de carbonização  
TI - Tempo de impregnação  
TMP - Tamanho médio de poros  
VTP - Volume total de poros  
 $W_D$  - Largura total a meia altura para as bandas D  
 $W_G$  - Largura total a meia altura para as bandas G  
El - Estrona

E2 - 17- $\beta$ estradiol

EE2 - 17- $\alpha$ etinilestradiol

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

$R^2_{\text{ajust}}$  - Coeficiente de determinação ajustado

$R^2$  - Coeficiente de determinação

$F_{\text{erro}}$  - Função erro

g - Fator de proporcionalidade de EPR

IE - Interferentes endócrinos

## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	18
2.1 OS MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS .....	18
2.2 A ESTRUTURA POROSA DOS MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS .....	19
2.3 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO .....	20
2.4 INTERFERENTES ENDÓCRINOS - HORMÔNIOS.....	23
2.5 ADSORÇÃO .....	25
2.6 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO .....	26
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	29
2.8 ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE HORMÔNIOS VIA ADSORÇÃO .....	31
3. OBJETIVOS .....	33
3.1 OBJETIVO GERAL .....	33
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE .....	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO .....	37
4.3 ADSORÇÃO DE HORMÔNIOS .....	38
4.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO .....	41
4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1 CARVÃO ATIVADO .....	44
5.1.1 Obtenção do carvão ativado .....	44
5.1.2 Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial - Rendimento.....	51
5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO .....	55
5.2.1 MEV .....	55
5.2.2 Espectroscopia de FTIR .....	58
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	61
5.2.4 Espectroscopia de EPR.....	64
5.2.5 Método BET .....	70
5.2.6 Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial - ASE.....	72
5.2.7 - BET / EPR.....	75
5.3 ADSORÇÃO DE HORMÔNIOS .....	76

4.3.1 Determinação da curva analítica dos hormônios E1, E2 e EE2 .....	77
4.3.2 Estudo cinético .....	79
5.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO .....	94
6. CONCLUSÕES .....	98
7. REFERÊNCIAS .....	100
APÊNDICE 1 .....	110
APÊNDICE 2 .....	113
APÊNDICE 3 .....	114
APÊNDICE 4 .....	115
APÊNDICE 5 .....	124
APÊNDICE 6 .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais carbonosos têm sido utilizados pelas civilizações desde antes de Cristo. Os egípcios, por exemplo, utilizavam o carvão como adsorvente para fins medicinais e para purificação de água. Na Índia também se utilizava o carvão para a purificação da água. Já no setor industrial, a primeira aplicação de carvão ativado foi realizada em 1794 para a descoloração do xarope de açúcar em refinaria. No final do século XIX e no início do século XX, o carvão ativado começou a ser utilizado para fins medicinais (problemas de estômago), em desodorantes e na fabricação da pólvora. Porém, o grande desenvolvimento do carvão ativado ocorreu na primeira Guerra Mundial (1914 - 1918), com as máscaras de gás, devido a utilização de gases químicos (gás mostarda, gás lacrimogêneo) na guerra. (BANDOSZ, 2006; BANSAL; GOYAL, 2005; MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Diversas matérias primas podem ser empregadas na produção de carvão ativado, dentre as mais estudadas atualmente estão os resíduos de biomassa. O Brasil é um dos maiores produtores de biomassa no mundo. Exemplos disso estão no bagaço da cana de açúcar (resíduo da produção de açúcar e álcool), nos resíduos da indústria madeireira (cascas, serragens, aparas, outros rejeitos) e na indústria de alimentos (casca de coco, bagaço de caju, casca e bagaço de laranja, palha e espiga de milho, casca de mandioca). Esses materiais, muitas vezes, não têm utilização para a indústria geradora do resíduo, acarretando problemas ambientais e de aumento de volume nos lixões. (FERREIRA-LEITAO et al., 2010). A casca de coco verde, por exemplo, ao formar depósitos que retêm a água da chuva, pode representar um risco significativo para a saúde pública, uma vez que forma um criadouro do *Aedes aegypti*, o mosquito transmissor da dengue, da febre chikungunya, do zika vírus entre outras doenças. (BOGOCH et al., 2016; DOUMER et al., 2015).

Outra fonte de biomassa que também gera problemas no Brasil são os resíduos oriundos da espécie *Acacia mearnsii* de Wild, mais conhecida como acácia negra. Essa espécie é facilmente adaptável a inúmeras condições ambientais (clima subtropical a temperado, temperaturas de 3 - 20 °C, precipitação anual de 800 - 2470 mm) e possui crescimento rápido, tendo idade média de corte entre 6 - 8 anos. Em sua casca existem altos teores de tanino, chegando cerca de 30 - 40%. Esse tanino possui alta solubilidade em água, cor marrom clara e baixa viscosidade, sendo considerado superior aos taninos naturais provenientes de outras espécies. (CHAN et al., 2015). Por isso tem sido muito empregado na indústria de beneficiamento de couro, farmacêutica, cerâmica, petroquímica, no tratamento de



águas e esgotos, etc. (MANGRICH et al., 2014; RACHWAL et al., 2007; RIEGEL et al., 2008). Nos anos de 2013 e 2014, a produção de casca de acácia negra no Brasil foi de aproximadamente 70.000 t (IBGE, 2016), levando-se em conta que toda a produção foi destinada para a extração de tanino e que o rendimento da extração é de 30 - 40 %, mais de 40.000 t de biomassa residual podem ter sido geradas por ano.

Quando adequadamente processada essa biomassa pode gerar carvão ativado (CA) com elevada capacidade de adsorção, área superficial específica (ASE) superior a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e reatividade química, além de boa estabilidade mecânica e química. Assim este pode ser utilizado nos mais diversos ramos industriais. (GEÇGEL; KOCABIYIK; ÜNER, 2015; MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015; SCHULTZ, 2012). Devido a sua elevada capacidade de adsorção, o CA é um material fundamental para a despoluição ambiental, sendo utilizado na purificação do ar atmosférico e da água, na forma granular (CAG) e/ou em pó (CAP). (BANDOSZ, 2006).

Existem vários métodos para remoção de poluentes orgânicos de efluentes/água, como por exemplo oxidação química, filtração em membranas, ozonização, fotodegradação, tratamento anaeróbico e adsorção. (AL-KHATEEB et al., 2014; FALLOU et al., 2016). Para produtos farmacêuticos, os processos de adsorção são considerados dentre os processos os mais eficientes e promissores. (SAYĞILI; GÜZEL, 2015). Em meio aos materiais porosos, o carvão ativado, tem sido muito utilizado em estudos para adsorção de micropoluentes como antibióticos e interferentes endócrinos, como os hormônios. (CAI et al., 2013; ROVANI et al., 2014; TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015).

Em humanos e animais os hormônios podem ser de fontes naturais (produzidos no ovário, testículo, cérebro, hipotálamo, tecido adiposo e placenta) ou sintéticas, que são usados, por exemplo, nas pílulas anticoncepcionais e em aditivos de rações animais. A excreção desses hormônios por seres humanos pode variar, em decorrência de alguns fatores, como por exemplo, em função do sexo, da fisiologia do organismo e estado de desenvolvimento; para os animais, de acordo com a espécie. Tem-se estimado, que anualmente cerca de 4 kg de estrogênios são excretados por milhão de habitantes, contaminando as águas. (BÁRTÍKOVÁ; PODLIPNÁ; SKÁLOVÁ, 2016; COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010; YING; KOOKANA; RU, 2002).

Tendo em vista o problema ambiental do resíduo de biomassa proveniente da indústria de produção de tanino e a poluição das águas por interferentes endócrinos (hormônios), esse trabalho visou uma forma econômica e eficiente de disposição final

adequada para a biomassa residual, produzindo material carbonoso adsorvente e sua aplicação na remoção de hormônios em água.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 OS MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS**

Os carvões ativados (CA) são caracterizados por apresentarem elevada área superficial específica e elevado volume de poros, porosidade interna bem desenvolvida, boa estabilidade química e contêm grupos funcionais na superfície, o que resulta em alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade/atividade. Sendo assim, esse material é de grande interesse para muitos setores econômicos como: indústrias de alimentos, farmacêuticas, química, de petróleo, nuclear, de automóveis, entre outras. (BANSAL; GOYAL, 2005; SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010; VUKČEVIĆ et al., 2015).

Devido às suas características, o CA pode ser aplicado em diversas áreas, tais como: controle e purificação do ar atmosférico; sistemas industriais que empregam vácuo e/ou ar comprimido; separação de impurezas orgânicas e inorgânicas da água potável; sistemas de tratamento de efluentes industriais; purificação e separação em vários ramos industriais, recuperação de solventes; pode ser empregado também como suporte para semicondutores, em catálise, etc. (CEYHAN et al., 2013a; HAIMOUR; EMEISH, 2006; MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015).

Para a produção de CA, os precursores devem ter alto teor de carbono. Nos materiais provenientes de vegetais ou fósseis, as cinzas não devem exceder a 3%, e para turfas, o teor de cinzas deve ser abaixo de 1%. (HAIMOUR; EMEISH, 2006; SCHETTINO JUNIOR, 2004). Utiliza-se de matérias-primas de origem fóssil como os carvões minerais, piche, linhito (CHOWDHURY et al., 2013; PRADHAN, 2011); de biomassas como madeira e casca de coco (NABAIS et al., 2013; THEYDAN; AHMED, 2012); e sintéticos, como fibras de carbono, feltros de fibras de carbono e outros. (LEE et al., 2014; MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Nos últimos anos, o interesse pela utilização de precursores renováveis vem crescendo, uma vez que são seguros, baratos e disponíveis em grandes quantidades, como os resíduos agroindustriais. (AHMED; THEYDAN, 2012; SAYĞILI; GÜZEL, 2015; THEYDAN; AHMED, 2012). Várias pesquisas têm sido relatadas sobre CAs preparados a

partir de resíduos de biomassa como: grama esparto - *Stipa tenacissima* (NABAIS et al., 2013), uva (SAYĞILI; GÜZEL, 2015), café (PEREIRA; OLIVEIRA; PEREIRA, 2008; ROVANI et al., 2014), erva marinha - *Posidonia oceanica* (DURAL et al., 2011), casca de mandioca (MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010a), casca de batata (MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2011), fruto da árvore das trombetas - *Catalpa bignonioides* (GEÇGEL; KOCABIYIK; ÜNER, 2015), polpa e caroço de azeitona (BAÇAOUI et al., 2001), coroa, folhas e caule de abacaxi (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015), ervilhaca comum - *Vicia sativa* (CEYHAN et al., 2013a), semente da oliveira do paraíso - *Elaeagnus angustifolia* (CEYHAN et al., 2013b).

A aplicabilidade de materiais carbonosos ativados nos diversos setores é ditada pela característica específica do material, que por sua vez está relacionada com os parâmetros do processo de produção (método de preparação, tipo de agente ativante, razão agente/matéria prima, tempo de ativação, taxa de aquecimento, temperatura de carbonização), assim como da matéria-prima utilizada. (BAÇAOUI et al., 2001; DURAL et al., 2011; VUKČEVIĆ et al., 2015).

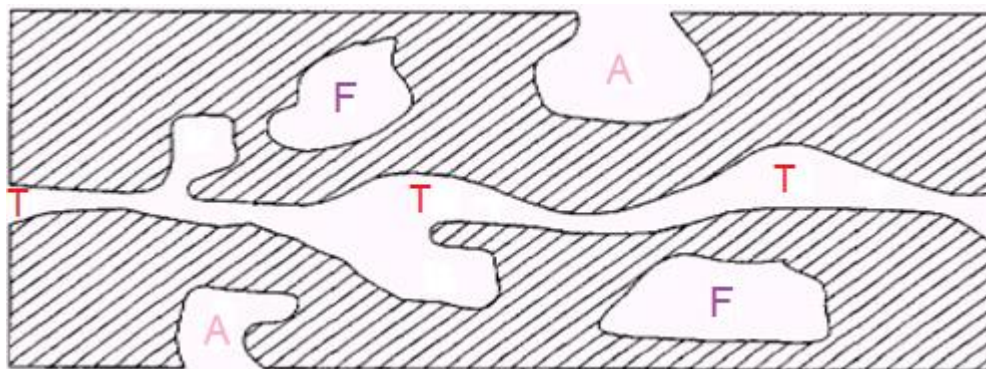
## 2.2 A ESTRUTURA POROSA DOS MATERIAIS CARBONOSOS ATIVADOS

Grande parte dos materiais carbonosos manufaturados apresentam poros, resultantes do processo de produção ou provenientes da microestrutura da matéria-prima utilizada. A manufatura possibilita o desenvolvimento de uma elevada quantidade de poros, devido a efeitos mecânicos e químicos do tratamento térmico, porosidade desejável, no caso dos CAs.

O termo "poro" vem do grego “porod”, que significa passagem. Sendo assim, poro é classificado como uma cavidade que é conectada pela superfície externa do sólido e permite a passagem de fluidos para dentro, ou fora, através do material. Em terminologia científica, usam-se os termos: "poro-aberto" ou "poro-fechado", para designar as cavidades possuidoras ou não de canal de ligação com superfície externa do sólido, respectivamente. (GREGG; SING, 1982; INAGAKI, 2009).

Os poros são classificados em função de seu tamanho e sua forma. Como mencionado anteriormente, pode-se ter poro fechado, aberto e de transporte que ultrapassa o material de um lado a outro (figura 1). De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), segundo o tamanho, os poros são classificados em: macroporos,

com diâmetros superiores a 50 nm; mesoporos, diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos, diâmetros menores que 2 nm. (LU; JARONIEC; MADEY, 1991).



**Figura 2.** Diferentes tipos de poros com relação à forma: (A) poro aberto, (T) poro aberto de transporte e (F) poro fechado.

Fonte: Adaptada de Couto (2009).

### 2.3 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Para a obtenção de carvão ativado, há duas etapas, a primeira consiste na carbonização e a segunda, na ativação que pode ser física ou química.

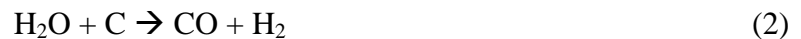
A carbonização consiste no tratamento térmico da matéria-prima, promovendo modificações dos seus componentes, resultando no aumento do teor de carbono a partir das substâncias orgânicas. Nessa etapa, muitos gases são removidos pela decomposição pirolítica do material ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), produzindo uma matriz carbonosa primária, a qual apresenta seus poros obstruídos por resíduos como substâncias betuminosas, alcatrões, naftas entre outros. Durante a carbonização, produz-se predominantemente macroporos, fazendo o material ter menor porosidade e área superficial. (CHOWDHURY et al., 2013; CLAUDINO, 2003; SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Nessa etapa, existem alguns parâmetros que irão determinar a qualidade do produto assim como o rendimento, que são: taxa, ou velocidade, de aquecimento, temperatura final de carbonização, tempo dos patamares de temperatura, vazão de gás inerte e natureza da matéria prima. Dependendo da matéria prima, tem-se maior predominância de microporos ou mesoporos.

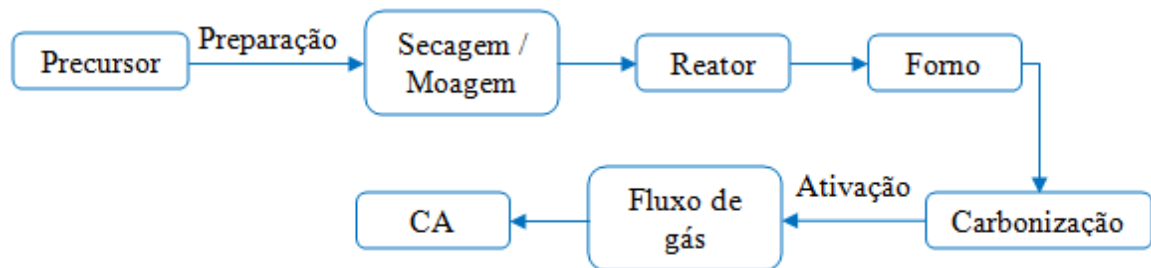
Para a ativação física, faz-se primeiramente a carbonização ou pirólise, seguindo da ativação pela ação de uma vazão de gás oxidante, que pode ser, vapor de água, ar atmosférico,

dióxido de carbono, ou uma mistura deles. Nessa ativação, uma grande quantidade de massa de carbono interna é necessária ser removida, para o desenvolvimento da estrutura porosa e é conduzida a temperaturas elevadas da ordem de 700 à 1100 °C. (KALYANI; ANITHA, 2013; MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Esses agentes reagem com a estrutura carbonosa de acordo com as equações 1 - 4. (CHOWDHURY et al., 2013).



Na figura 2 tem-se um fluxograma do processo.



**Figura 2.** Fluxograma do processo de ativação física.

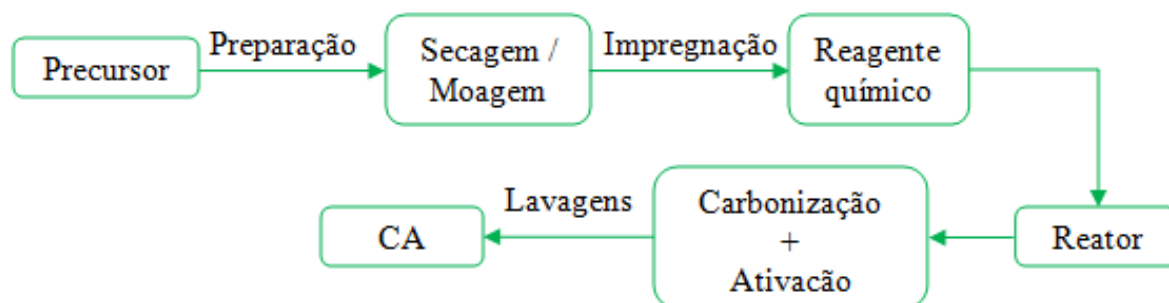
Fonte: Autora, 2016.

Na ativação química, é necessária uma etapa de impregnação do reagente químico antes da carbonização/ativação. O reagente químico, também chamado agente ativante, atua como um desidratante durante a carbonização, influenciando a decomposição pirolítica da matéria prima, aumentando o rendimento de carbono poroso. (KALYANI; ANITHA, 2013). Nesse processo, não se realiza primeiramente a carbonização e posteriormente a ativação como na ativação física, a carbonização e ativação ocorrem juntas, além de se utilizar temperaturas mais baixas de 500 à 600 °C. Esse reagente químico pode ser cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) ou hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ), entre outros. (CEYHAN et al., 2013a; HAIMOUR; EMEISH, 2006; THEYDAN; AHMED, 2012). Dentre esses reagentes químicos, o  $\text{ZnCl}_2$  é um dos mais

utilizados, além de formar uma microporosidade uniforme no carvão ativado, devido ao seu tamanho e de seus hidratos serem reduzidos. (GHAURI; TAHIR; ABBAS, 2012; MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Os mecanismos desse processo diferem de acordo com os agentes de ativação utilizados e não foram completamente elucidados. (DÍAZ-TERÁN et al., 2003). Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), com  $\text{ZnCl}_2$ , tem-se a extração de moléculas de água da estrutura; o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  combina-se quimicamente dentro da estrutura e, com os hidróxidos, tem-se a desintegração da estrutura. Para Chowdhury (2013), o  $\text{ZnCl}_2$  causa a degradação da biomassa e, devido à carbonização, ocorre a aromatização da matriz carbonosa com uma textura porosa; e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  atua como um catalisador para melhorar a quebra das ligações da matriz lignocelulósica, induzindo reações de hidrólise, condensação e desidratação.

Como se utiliza reagentes químicos, após a carbonização/ativação é necessária a remoção desse reagente através de lavagens. (AHMADPOUR; DO, 1996; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004; ZHANG et al., 2015). Na figura 3 tem-se um fluxograma do processo.



**Figura 3.** Fluxograma do processo de ativação química.

Fonte: Autora, 2016.

A ativação química oferece diversas vantagens com relação à ativação física. Apresenta maior rendimento de CA e bom desenvolvimento da estrutura porosa, com maiores áreas superficiais; utiliza temperaturas e tempo de ativação menores, gerando um menor custo de energia; o processo ocorre em uma única etapa. (AHMED; THEYDAN, 2012; CEYHAN et al., 2013a; DURAL et al., 2011; KALYANI; ANITHA, 2013).

## 2.4 INTERFERENTES ENDÓCRINOS - HORMÔNIOS

O sistema endócrino é um dos maiores sistemas de controle homeostático do corpo, cujo papel é manter constante as funções e o desenvolvimento de um organismo perante sua interação com o meio. Esse sistema ainda é formado por aproximadamente trinta glândulas diferentes que são responsáveis por regular diversos processos como o ciclo reprodutivo feminino, o crescimento ósseo, a proliferação celular e o comportamento psicossocial. (MARTY; CARNEY; ROWLANDS, 2011).

Os interferentes endócrinos (IE) são substâncias químicas de origem natural ou sintética que são definidos a partir de três critérios, de acordo com a atividade endócrina, adversidade dos efeitos e possível correlação causa-efeito. Essas substâncias são capazes de causar efeitos adversos na saúde de uma grande variedade de indivíduos ou até da sua descendência, devido a interferências no funcionamento natural do sistema endócrino. (ALVES et al., 2007; DE FALCO; FORTE; LAFORGIA, 2015). Os IE podem ter tanto um comportamento estrogênico como androgênico, ou seja, podem afetar tanto o desenvolvimento sexual feminino e suas funções reprodutivas como o desenvolvimento das características sexuais secundárias masculinas. (GHISELLI; JARDIM, 2007).

A seguir apresentam-se alguns efeitos causados pela exposição à IE, segundo a literatura, em animais: produção da enzima vitelogenina em peixes machos; efeitos androgênicos em peixes fêmeas; feminização de peixes machos; diminuição da eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; alterações no sistema imunológico de pássaros e mamíferos, deformações embrionárias em aves, redução da fecundidade em peixes, etc. Já em seres humanos, os efeitos podem ser a puberdade precoce, atraso puberal, ginecomastia, malformações reprodutivas, endometriose, redução na quantidade de espermatozoides, aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata. (ALVES et al., 2007; FERNANDES et al., 2011; GHISELLI; JARDIM, 2007; JIMÉNEZ, 1997). Vários desses interferentes endócrinos também podem ser classificados como micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes (POP), poluentes emergentes (PE), substâncias tóxicas persistentes, etc. (GHISELLI; JARDIM, 2007).

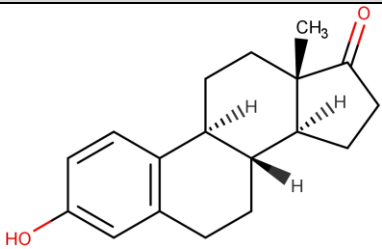
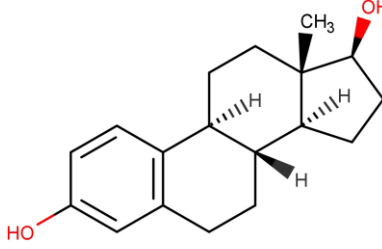
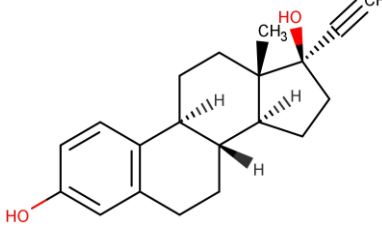
Os IE naturais podem ser encontrados tanto em extratos de várias plantas e fungos - como o fitoestrogênio proveniente da soja, quanto em animais e humanos. Já os IE sintéticos são encontrados em plásticos (Bisfenol A - BPA), pesticidas (diclorodifeniltricloroetano - DDT), fungicidas (vinclozolin), solventes industriais ou lubrificantes (bifenilos policlorados -

PCBs, bifenilos polibromados - PBB, dioxinas) e agentes farmacêuticos (dietilestilbestrol - DES). (HAMPL; KUBÁTOVÁ; STÁRKA, 2016; KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015).

Uma classe de IE que tem se dado grande atenção nos últimos anos, são os estrogênios, de fontes naturais como a estrona (E1) e 17  $\beta$ -estradiol (E2), produzidos naturalmente por mamíferos, e de fonte sintética como a 17  $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) amplamente utilizado em pílulas anticoncepcionais, terapias de reposição hormonal e no tratamento de câncer de próstata. Esses hormônios têm sua grande excreção através da urina em suas formas biologicamente ativas, e em menor proporção por meio das fezes. Estudos relatam que até 40 % das doses dos hormônios sintéticos ministradas podem ser liberadas de forma inalterada para o meio ambiente. (FERNANDES et al., 2011; GHISELLI; JARDIM, 2007; REIS FILHO; DE ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

As estruturas moleculares e algumas características dos hormônios E1, E2 e EE2 são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1.** Informações e características dos hormônios em estudo nesse trabalho.

Substância	Estrutura química	Fórmula	MM	S	PV
Estrona (E1)		$C_{18}H_{22}O_2$	270,37	12,42	$2,3 \times 10^{-10}$
17 $\beta$ -estradiol (E2)		$C_{18}H_{24}O_2$	272,39	12,96	$2,3 \times 10^{-10}$
1 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2)		$C_{20}H_{24}O_2$	296,40	0,48	$4,5 \times 10^{-11}$

Observação: a sigla MM refere-se a massa molar ( $g\ mol^{-1}$ ), S a solubilidade em água a 25 °C ( $mg\ L^{-1}$ ) e PV é a pressão de vapor (mm Hg).

Fonte: Adaptação de Liz (2013).



Conforme dados da tabela 1, os hormônios naturais (E1 e E2) apresentam uma solubilidade em água muito superior ao hormônio sintético (EE2), aproximadamente 25 vezes. Todos os hormônios apresentam baixa pressão de vapor, ou seja, apresentam uma baixa tendência de evaporação, indicando que tendem a permanecer no meio aquoso.

As concentrações de micropoluentes, como os hormônios, no meio ambiente são de traços na maioria dos lugares. Já em lugares com elevada densidade demográfica e criação de animais, essas concentrações são maiores. Atualmente, percebe-se um considerável aumento dessas concentrações devido ao aumento do uso de produtos contendo esses poluentes e pela não eliminação total destes nas estações de tratamento de água/esgoto. Sendo assim, desde o início dos anos noventa existe uma preocupação com relação à poluição do meio ambiente por micropoluentes. (ALMEIDA; WEBER, 2005; COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010; MURRAY et al., 2014; ROQUE, 2009; ROVANI et al., 2014; SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010).

## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é caracterizada como a variação da concentração de uma substância em uma interface. Ela ocorre em vários tipos de interfaces como, por exemplo, líquido-líquido, líquido-gás, gás-sólido, líquido-sólido. O material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado adsorvente e a substância adsorvida é chamada adsorvato. A remoção das substâncias da superfície é chamada dessorção. (BANSAL; GOYAL, 2005).

O processo de adsorção é classificado de acordo com o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato: podendo ser física (fisissorção) que não é específica, ou química (quimissorção) que é específica. A fisissorção ocorre principalmente por forças eletrostáticas ou forças de van der Waals, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas na superfície do adsorvente. Ela pode formar tanto monocamadas como multicamadas e é um processo mais facilmente reversível. Na quimissorção ocorrem interações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, onde acontecem transferências de elétrons equivalentes a formação de ligações químicas, fazendo com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do adsorvente. Ela forma uma única camada. (MACHADO; BERGMANN; LIMA, 2014; THEYDAN; AHMED, 2012).

Existem diversos fatores que influenciam o processo de adsorção, entre eles tem-se: a área superficial, estrutura porosa e a superfície química do adsorvente; a massa molecular,

tamanho e geometria molecular, a solubilidade e polaridade do adsorvato; a interação entre o adsorvato e o adsorvente; o pH, a temperatura, o tempo de contato. (BANSAL; GOYAL, 2005; MEZOHEGYI et al., 2012).

A presença de estrogênios em efluentes no mundo inteiro tem gerado grande discussão sobre processos alternativos para a utilização em estações de tratamento de efluentes, tendo em vista que os processos convencionais não retém ou destroem esses micropoluentes. A adsorção de estrogênios em carvão ativado é um dos processos alternativos que muito está se estudando. (SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010). Mailler et al.(2016) testaram a adsorção em carvão ativado de diversos micropoluentes de uma estação de tratamento de efluente pilono, estando entre eles a estrona, 17  $\beta$ -estradiol e 17  $\alpha$ -etinilestradiol, Saha et al. (2010) testaram a adsorção de 17  $\beta$ -estradiol e 17  $\alpha$ -etinilestradiol, Fukuhara et al. (2006) testaram a adsorção de estrona e 17  $\beta$ -estradiol, Fuerhacker et al. (2001) testaram a adsorção de 17  $\beta$ -estradiol.

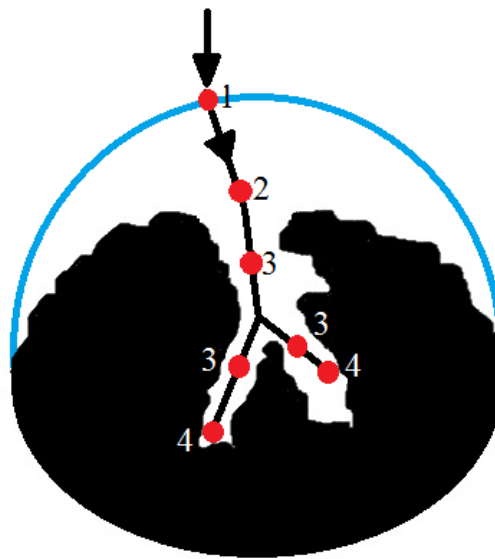
## 2.6 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção nada mais é do que a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. O estudo cinético tem grande importância no estudo de adsorção de poluentes, pois fornece valiosas informações com relação ao mecanismo de adsorção e a eficiência do processo. A partir dessas informações é possível avaliar as etapas determinantes da velocidade, calcular a velocidade de adsorção, descrever o tempo necessário para remover os poluentes, verificar qual a quantidade adsorvida, o tempo de residência do adsorvato no adsorvente, etc. (AZIZIAN, 2004; HO; MCKAY, 1999). A velocidade de adsorção pode ser afetada por vários fatores como: temperatura, pH da solução, força iônica, concentração inicial do adsorvato, velocidade de agitação, tamanho das partículas e a massa utilizada, etc. (HO, 2006).

Tratando-se de sólidos porosos, o mecanismo de adsorção pode ocorrer em quatro etapas, figura 4: (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; MITTAL et al., 2010; WEBER; SMITH, 1987).

1) Transporte do material a ser adsorvido (adsorvato) até o filme na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente (essa etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação);

- 2) Transporte por difusão do adsorvato pelo filme até a superfície do adsorvente, podendo ocorrer adsorção nos sítios superficiais externos (essa etapa é dependente da natureza das moléculas do adsorvato);
- 3) Difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- 4) Adsorção, ligação do adsorvato aos sítios ativos do adsorvente, por adsorção física, adsorção química, troca iônica, complexação.



**Figura 4.** Etapas da adsorção em uma partícula porosa.

Fonte: Autora, 2016.

Diversos modelos foram desenvolvidos para encontrar as constantes essenciais das taxas cinéticas de adsorção, os modelos utilizados nesse trabalho são descritos a seguir:

O primeiro modelo desenvolvido para descrever sistemas de adsorção líquido-sólido foi a equação de Lagergren, também conhecida como pseudo-primeira ordem. Esse modelo assume que a taxa de adsorção é diretamente proporcional a diferença na concentração de saturação. (TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015).

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem é dado pela equação 5 (LAGERGREN, 1898):

$$q_t = q_e [1 - e^{-(k_f t)}] \quad (5)$$

Sendo:  $q_t$  a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_e$  a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_f$  a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo de contato (h).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de adsorção é dependente da quantidade de adsorvato adsorvido na superfície e da quantidade adsorvida no equilíbrio. (TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015). A etapa limitante pode ser a quimissorção que envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. (HO; MCKAY, 1999).

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem é dado pela equação 6 (HO; MCKAY, 1999):

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t} \quad (6)$$

Sendo:  $q_t$  a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_s$  a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );  $q_e$  a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ); e  $t$  o tempo de contato (h).

A partir da equação da pseudo-segunda ordem, é possível obter a taxa de adsorção inicial, expressa em  $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ), quando o valor de  $t$  aproxima-se de zero (7).

$$h_0 = k_s q_e^2 \quad (7)$$

Sendo:  $h_0$  a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );  $k_s$  a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) e  $q_e$  a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo cinético de ordem geral assume que a etapa determinante do processo de adsorção é a etapa de adsorção na superfície do adsorvente, sendo assim, esse modelo foca na concentração de adsorvato na solução e na mudança de número efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente. O modelo é dado pela equação 8 (BAZZO et al., 2016):

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_n (q_e)^{n-1} t \ (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (8)$$

Sendo:  $q_t$  a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_e$  a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_n$  a constante de velocidade;  $n$  a ordem da cinética de adsorção em relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente e  $t$  o tempo de contato (h).

Esta equação é válida para  $n \neq 1$ .

O modelo de difusão intrapartícula assume que a etapa de difusão intrapartícula é o fator determinante na velocidade de adsorção, e a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. (TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015).

Modelo cinético de difusão intrapartícula ordem é dado pela equação 9 (WEBER, W. J.; MORRIS, 1963):

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (9)$$

Sendo:  $q_t$  a quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_{id}$  a constante da difusão intrapartícula ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ );  $t$  o tempo (min) e  $C$  a constante relacionada com a espessura da camada de difusão ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Segundo Weber e Morris (1963), construindo-se um gráfico da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo é possível identificar as diferentes porções lineares. Cada reta representa um mecanismo distinto de transferência de massa, ou seja, cada reta corresponde a uma etapa de adsorção.

## 2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A concepção do processo de adsorção é geralmente baseada nos dados de equilíbrio do sistema, adsorvente/adsorvato. A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e nas partículas adsorventes a uma dada temperatura é o que caracteriza a isoterma de adsorção. (VALLADARES; PEREIRA; ALVES, 1998).

A partir dos parâmetros fornecidos pelas isotermas de equilíbrio é possível obter informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades superficiais e a afinidade do adsorvente. Existem diversas equações para analisar-se os dados experimentais de equilíbrio de adsorção, nesse trabalho foram testados os modelos de Langmuir (equação 10), Freundlich (equação 11) e Sips (equação 12).

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) assume que a superfície do adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e finitos, cada sítio tem a capacidade de adsorver uma única molécula formando uma monocamada na superfície externa do adsorvente e não existem interações entre as moléculas adsorvidas de sítios vizinhos. (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Sendo:  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $\text{mg g}^{-1}$ ), admitindo uma monocamada de recobrimento do adsorvato sobre o adsorvente;  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção;  $C_e$  é a concentração do adsorvato, na solução após o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), por outro lado, assume uma superfície heterogênea do adsorvente e adsorção em monocamadas, ao contrário da isoterma de Langmuir. Nesse modelo, a medida que a concentração do adsorvato aumenta, aumenta a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente. (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (11)$$

Sendo:  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção, relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ];  $C_e$  é a concentração do adsorvato, na solução após o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $n_F$  é o expoente de Freundlich que dá uma ideia da afinidade do adsorvente pelo soluto (adimensional).

A isoterma de Sips (SIPS, 1948), é a combinação do modelo de Langmuir com o de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma da isoterma de Freundlich, já para altas concentrações, adota o modelo de adsorção de Langmuir, em monocamadas. (FALLOU et al., 2016).

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (12)$$

Sendo:  $q_e$  é a quantidade do corante adsorvida pelo adsorvente, no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção para Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_s$  é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips, relacionada com a constante de afinidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>1/ $n_s$</sup> ;  $n_s$  é o expoente de Sips (adimensional).

## 2.8 ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE HORMÔNIOS VIA ADSORÇÃO

Nos últimos anos, está crescendo o número de estudos avaliando a remoção de poluentes emergentes, como os hormônios, presentes em efluentes aquosos por processos de adsorção. Diversos adsorventes têm sido estudados como por exemplo carvão ativado, argilas minerais, resíduos agrícolas como bioadsorventes, resíduos industriais como cinzas. (FERNANDES et al., 2011; GRASSI et al., 2012; TAPIA-OROZCO et al., 2016).

Gökçe e Arayici (2016) avaliaram a adsorção, em solução aquosa, dos hormônios E1 e E2 em CA. O CA foi preparado por ativação química ( $\text{ZnCl}_2$ ) utilizando como precursor, lodo de estação de tratamento de efluentes. Os autores testaram a adsorção de  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  dos hormônios, onde com  $0.05 \text{ g L}^{-1}$  de massa de adsorvente foi obtido uma remoção de 88% após 60 min para E1 e após 90 min para E2. (GÖKÇE; ARAYICI, 2016).

Solak et al. (2014) testaram a adsorção de diversos interferentes endócrinos, entre eles os hormônios, E1, E2 e EE2 em polímeros e carvão ativado em pó comerciais. As maiores taxas de remoção foram para o polímero Dowex L493, 98,7% (E1), 99,8% (E2) e 99,2% (EE2) com uma massa de adsorvente de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ . Para o carvão ativado em pó as porcentagens de remoção foram inferiores, 71,4% (E1), 80,6% (E2) e 71,3% (EE2), porém a massa de adsorvente também foi inferior,  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Esses resultados foram obtidos utilizando uma solução de  $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  dos interferentes endócrinos e um tempo de agitação de 180 min. (SOLAK et al., 2014).

Al-Khateeb et al (2014) utilizaram como adsorvente, nanotubos de carbono com paredes múltiplas para a adsorção de E1, E2 e EE2. Utilizando 100 mg de nanotubos em 10 mL de solução com concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  dos hormônios obtiveram com 5 min de

agitação uma remoção de 83% (E1), 89,2% (E2) e 91,2% (EE2). Após 180 min a remoção aumentou para 85,9% (E1), 94,4% (E2) e 94,4% (EE2). (AL-KHATEEB et al., 2014).

Considerando-se o contexto apresentado, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento/redução de resíduos. Sendo assim, esse projeto objetivou a transformação de um resíduo industrial em um novo material e aplica-lo na remoção de estrogênios, micropoluentes encontrados tanto em esgotos como na água potável.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo geral produzir e caracterizar amostras de carvão ativado a partir do resíduo da produção de tanino, a casca esgotada da *Acacia mearnsii* e avaliar sua eficiência na adsorção de hormônios e do corante violeta cristal em meio aquoso.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1) Desenvolver pesquisas sobre materiais carbonosos ativados, com o intuito de obter carvão ativado com elevada porosidade e área superficial específica otimizada, não só ampliando o rol de novos materiais usados para isso, como também contribuir com trabalhos em desenvolvimento sobre esse tema;
- 2) Obter CA, utilizando como precursor material procedente da biomassa residual, casca esgotada de acácia negra (um resíduo da indústria de extração de tanino), portanto derivado de fonte renovável e de origem totalmente nacional;
- 3) Utilizar como agente de ativação química o  $\text{ZnCl}_2$ ;
- 4) Estudar as melhores condições para a preparação do CA (taxa de aquecimento, temperatura final de carbonização, tempo de impregnação do reagente químico e concentração do reagente químico ativante);
- 5) Verificar a estrutura de estado sólido do composto de zinco formado no CA por análise de DRX;
- 6) Caracterizar sistematicamente por MEV, FTIR, Raman, EPR, e pelo método BET o precursor e os produtos finais obtidos;
- 7) Testar a adsorção dos hormônios estrona,  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol nos carvões obtidos via agitação em incubadora Shaker;
- 8) Comparar a atuação dos diversos CAs obtidos com relação ao adsorvato;
- 9) Avaliar a capacidade de adsorção da amostra de CA com o melhor resultado na adsorção dos hormônios, perante teste de adsorção com o corante violeta cristal via agitação em incubadora Shaker.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DO CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE

Para a produção do carvão ativado, triturou-se o resíduo da casca esgotada de acácia negra (cedida pela empresa TANAC, Montenegro - RS), em um moinho de facas do tipo Willey (Fortinox, Star FT-50). O material moído foi peneirado em peneiras (Bertel) com malhas de 40 e 80 mesh, utilizando-se para os experimentos, como precursor, o retido entre as malhas citadas. O material precursor foi seco em estufa (Gehaka) a 80 – 105 °C até eliminação total de água, aproximadamente 4 horas, em placa de Petri.

Realizou-se um planejamento fatorial  $2^3$  (tabela 2) com o controle dos seguintes parâmetros: tempo de impregnação (TI), temperatura final de carbonização (TC) e taxa de aquecimento (TA). Os experimentos do planejamento fatorial foram feitos em duplicata.

**Tabela 2.** Planejamento fatorial  $2^3$  realizado com as amostras de casca esgotada de acácia negra.

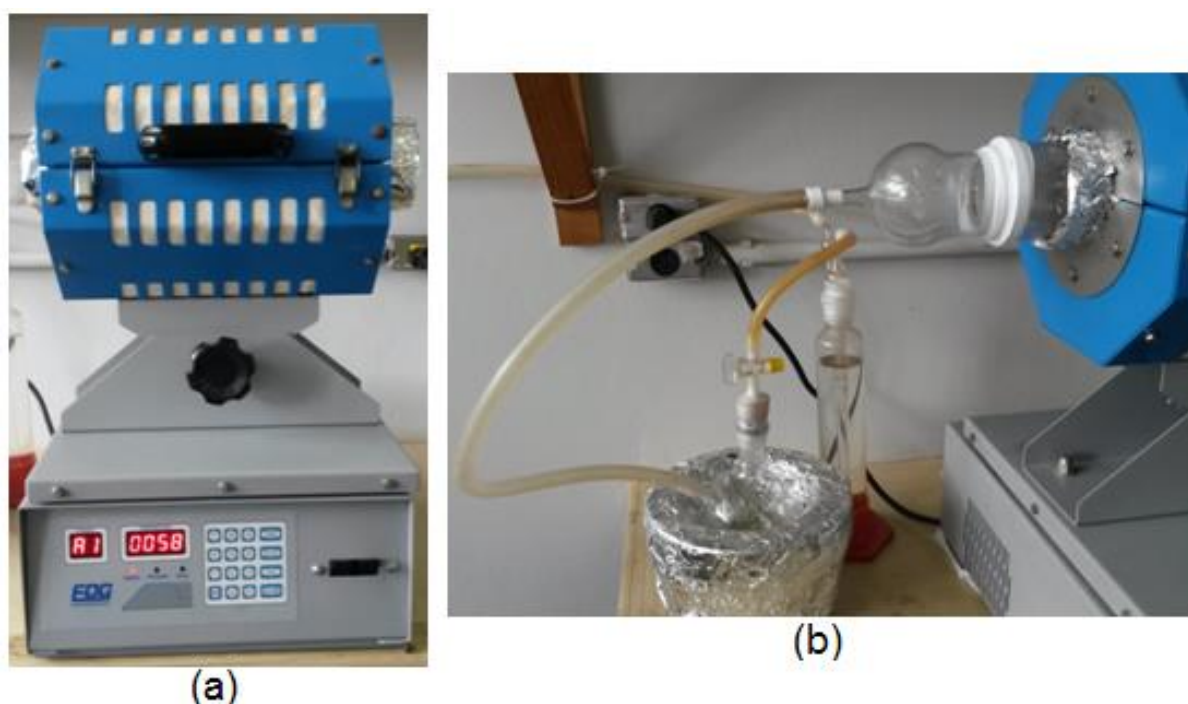
Ensaio	Amostras	Amostras	Variáveis		
			TI	TC	TA
			(h)	(°C)	(°C min <sup>-1</sup> )
1	CACE1 <sub>a</sub>	CACE1 <sub>b</sub>	6:30	400	5
2	CACE2 <sub>a</sub>	CACE2 <sub>b</sub>	13	400	5
3	CACE3 <sub>a</sub>	CACE3 <sub>b</sub>	6:30	600	5
4	CACE4 <sub>a</sub>	CACE4 <sub>b</sub>	13	600	5
5	CACE5 <sub>a</sub>	CACE5 <sub>b</sub>	6:30	400	10
6	CACE6 <sub>a</sub>	CACE6 <sub>b</sub>	13	400	10
7	CACE7 <sub>a</sub>	CACE7 <sub>b</sub>	6:30	600	10
8	CACE8 <sub>a</sub>	CACE8 <sub>b</sub>	13	600	10

Observação: A sigla CACE, refere-se a carvão ativado de casca esgotada; o número refere-se ao ensaio do planejamento; o índice "a" refere-se ao primeiro ensaio dos experimentos realizados; o índice "b" refere-se à replicata de cada amostra.

Fonte: Autora, 2016.

Para esse tipo de ativação, fez-se a mistura do precursor seco com o reagente ativante  $\text{ZnCl}_2$  (Vetec, P.A), na proporção de 1:2 em massa (20g:40g) (BOYERA; CLARKSONB, 1994; CEYHAN et al., 2013a, 2013b), sendo o sal dissolvido em 50 mL de água destilada. O procedimento consistiu-se em uma mistura manual durante 10 minutos com intervalo de descanso de 5 minutos após os 5 primeiros minutos de agitação.

Em seguida, deixou-se a mistura em estufa (Gehaka) a 90 – 110 °C para a impregnação do reagente, sendo que o tempo de permanência variou conforme o planejamento fatorial (tabela 2). Escolheram-se dois tempos diferentes de impregnação, sendo um mais elevado, 13 horas (AHMADPOUR; DO, 1996, 1997; AHMED; THEYDAN, 2012) e o outro a metade desse tempo, 6:30 horas. (MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010a, 2010b, 2011; NAKAGAWA; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2007). Após esse período, colocou-se a amostra em um reator de vidro borossilicato e fez-se a carbonização em forno cilíndrico, EDG, modelo FT-40 (figura 5a).



**Figura 5.** Forno cilíndrico (a) e sistema para carbonização (b).

Fonte: Autora, 2016.

O sistema foi totalmente vedado, exceto por uma saída para gases que borbulhavam em água destilada, para que apenas o ar contido no tubo fosse a única fonte de oxigênio fornecida (figura 5b).

Para a carbonização, utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com um patamar de 30 minutos, nessa temperatura para todas as amostras. Em seguida, aumentou-se a temperatura, de acordo com o planejamento fatorial (tabela 2), utilizando uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ou  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , e foram deixadas as amostras com um patamar de 1 hora, na temperatura final de carbonização (TC) de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O resfriamento até a temperatura ambiente deu-se com a taxa natural do forno desligado. Posteriormente, foram feitas cinco lavagens de 50 mL das amostras com ácido clorídrico (Neon, P.A) - HCl 10 % em volume (filtração simples), e água destilada à quente ( $60 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até pH próximo de 7 (filtração a vácuo) para remoção dos íons cloretos e as cinzas superficiais. (AHMED; THEYDAN, 2012; ALOTHMAN et al., 2014; DURAL et al., 2011; SAHIRA et al., 2013; THEYDAN; AHMED, 2012). Após as lavagens, as amostras foram secas em estufa (Gehaka) a  $90 - 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente 12 horas e pesadas para o cálculo do rendimento.

O rendimento de carvão ativado foi definido pela razão entre a massa final seca após as lavagens ( $M_f$ ), dividida pela massa inicial utilizada ( $M_i$ ), multiplicada por 100, para dar os resultados em termos de porcentagem: equação 13. (AHMED; THEYDAN, 2012; DAWOOD; SEN; PHAN, 2014; THEYDAN; AHMED, 2012).

$$\text{Rendimento} = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100 \quad (13)$$

Com o intuito de avaliar a utilização de uma menor proporção do reagente químico  $\text{ZnCl}_2$  de 1:2 para 1:1 em massa (20g:20g), foram repetidos os ensaios com áreas superficiais específicas maiores que  $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , (tabela 3). Como foi comprovada a similaridade dos experimentos do planejamento fatorial  $2^3$  (tabela 2) via valores de área superficial específica, esses experimentos na menor proporção não foram duplicados.

**Tabela 3.** Amostras preparadas na proporção 1:1 (biomassa:ZnCl<sub>2</sub>).

Ensaio	Amostras	VARIÁVEIS		
		TI (h)	TC (°C)	TA (°C min <sup>-1</sup> )
3	CACE3 <sub>c</sub>	6:30	600	5
4	CACE4 <sub>c</sub>	13	600	5
7	CACE7 <sub>c</sub>	6:30	600	10
8	CACE8 <sub>c</sub>	13	600	10

Observação: A sigla CACE, refere-se a carvão ativado de casca esgotada; o número refere-se ao ensaio do planejamento; o índice "c" refere-se à amostra dos experimentos realizados na proporção 1:1 (biomassa:ZnCl<sub>2</sub>).

Fonte: Autora, 2016.

Para uma possível avaliação da atuação do reagente químico ativante, ZnCl<sub>2</sub>, realizaram-se análises de difração de raios X de amostras das etapas de carbonização do carvão ativado do ensaio 3 do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>: amostra após carbonização a 250 °C, após carbonização a 600 °C sem lavagens e após carbonização a 600 °C com lavagens. As análises foram realizadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000 com geometria Bragg-Brentano com tubo de cobre, CuKα, λ = 1,5418 Å, operando a 40 kV e 30 mA. Os ângulos de varredura 2θ, variando de 10 a 80°, corridos em 35 minutos (velocidade de 2°/min). Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (Departamento de Física).

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO

Antes de realizar as caracterizações, todas as amostras foram secas por 12 h em estufa (Gehaka) a 90 – 110 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Shimadzu modelo SSX-550, sendo adquiridas por elétrons secundários, utilizando voltagem de 15 kV. Antes de serem levadas ao microscópio, as amostras foram metalizadas em equipamento Shimadzu modelo IC-50. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa (Departamento de Engenharia de Materiais).

As medidas de espalhamento Raman foram obtidas em espectrofotômetro Witec Alpha 300R, operando no comprimento de onda de 540 nm com resolução de 0,02 cm<sup>-1</sup>. A

deconvolução das bandas espectrais foi realizada, utilizando-se o *software Origin 9.0* por meio do ajuste *lorentziano* na região de 854 a 1868  $\text{cm}^{-1}$ . Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (Centro de microscopia eletrônica).

Os espectros obtidos, na região do infravermelho com transformada de Fourier por transmitância (FTIR), foram registrados em espectrofotômetro Bio-Rad, modelo Excalibur Series FTS 3500 GX, utilizando-se pastilhas obtidas pela prensagem de aproximadamente 99 mg de KBr (Sigma-Aldrich, grau espectroscópico) com 1 mg de amostra. Para cada espectro, acumularam-se 32 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (Departamento de Química).

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos em temperatura ambiente ( $\sim 300$  K), em espectrômetro Bruker EMX, operando em banda-X ( $\sim 9,5$  GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação e varredura de campo de 5000 G. Os dados de EPR obtidos foram submetidos a tratamento com auxílio do *software WinEPR*. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (Departamento de Química).

Para a determinação da área superficial específica, volume de poros e tamanho médio de poros, utilizou-se a técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K, empregando o método BET, o qual baseia-se na determinação do volume de gás adsorvido, por meio de adsorções e dessorções em diferentes pressões relativas. Antes das análises, todas as amostras passaram por um processo de degaseificação, na temperatura de 150  $^{\circ}\text{C}$  por um período de 2 h. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe (Departamento de Química) e no Instituto LACTEC, em equipamentos Quantachrome NOVA 1200.

#### 4.3 ADSORÇÃO DE HORMÔNIOS

Foram realizados testes de adsorção para os hormônios estrona - E1 (Sigma-Aldrich, >99%), 17 $\beta$ -estradiol - E2 (Sigma-Aldrich, >98%) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol - EE2 (Sigma-Aldrich, >98%). Para isso foram preparadas soluções estoque de 100 mg  $\text{L}^{-1}$  de cada hormônio em acetonitrila (J.T.Backer, HPLC) devido ao seu baixo ponto de fusão ( $-45$   $^{\circ}\text{C}$ ). Essas soluções foram acondicionadas em frascos âmbar e deixadas sob refrigeração em freezer (aproximadamente  $-18$   $^{\circ}\text{C}$ ), procedimentos para evitar a degradação das soluções.

Por diluição das soluções estoque em água ultrapura (Millipore, modelo Simplicity) foram preparados os padrões para a curva analítica com uma mistura dos três hormônios, nas

concentrações de: 0,05 - 0,08 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1 e 2 mg L<sup>-1</sup> em triplicata. As curvas analíticas foram obtidas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em cromatógrafo Varian 920-LC equipado com detector de arranjo de fotodiodos (DAD), coluna C18 microsorb-MV100-5, (250 x 4,6 mm) e pré-coluna C8 da mesma marca (20 x 4,6 mm). Na tabela 4 é possível verificar as condições cromatográficas utilizadas. (LIZ; NAGATA; PERALTA-ZAMORA, 2012; MARINHO et al., 2013).

**Tabela 4.** Condições cromatográficas para E1, E2 e EE2.

Condições cromatográficas	
Detector DAD	$\lambda_{\text{Máx}} = 197 \text{ nm}$
Fase móvel	água/acetonitrila
Proporção da fase móvel	45:55 %
Vazão da fase móvel	0,8 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	50 µL
Temperatura da coluna	30 ± 2 °C

Fonte: Liz; Nagata; Peralta-Zamora, (2012); Marinho et al., (2013).

Testes preliminares foram realizados para a escolha da massa de CA e os tempos de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Para isso foram escolhidas duas amostras de CA, a amostra com maior e a com menor ASE.

Para a otimização da massa de adsorvente, fixou-se a concentração inicial dos hormônios em 1 mg L<sup>-1</sup> (mistura dos hormônios E1, E2 e EE2), o volume da solução do adsorvato em 10 mL e o tempo de contato de 4 h, variando-se a dosagem do adsorvente de 1 - 10 mg.

Também foi realizado teste em branco, nas mesmas condições (10 mL da solução do adsorvato e 4 horas de agitação), sem o acréscimo do adsorvente para manutenção da solução de adsorvato.

Foram utilizados, no estudo cinético, tempos de 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, para verificação da cinética em tempos baixos e os tempos de 10 min, 30 min, 60 min, 120 min e 180 min para verificar o equilíbrio no processo de adsorção.

Os testes de adsorção foram realizados à temperatura constante de 25 °C, em pH 6 e protegidos da luz. (AL-KHATEEB et al., 2014; CAI et al., 2013; ROVANI et al., 2014; SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010). As amostras de CA foram moídas e peneiradas em

peneiras (Bertel) com malhas de 80 e 100 mesh, utilizando-se para os experimentos o retido entre as malhas citadas, permitindo uma mesma classe de tamanhos de partículas para todos os testes. Também utilizou-se uma amostra de carvão ativado comercial (Dinâmica, P.A) para comparação.

Cada amostra de CA foi considerada um teste e todos os testes foram realizados em triplicata. Para cada teste, 10 erlenmeyers foram revestidos com papel alumínio, em cada erlenmeyer foram adicionadas 4 mg da amostra de CA e 10 mL de uma solução  $1 \text{ mg L}^{-1}$  do adsorvato (mistura dos hormônios E1, E2 e EE2). Os erlenmeyers foram então mantidos sob agitação em incubadora *shaker* (150 rpm) até o tempo de coleta previamente estabelecido.

Cada alíquota de amostra foi coletada, filtrada em membrana de fibra de vidro de  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  (Macharey Nagel, GF-3) e analisadas por HPLC-DAD. (LIZ; NAGATA; PERALTA-ZAMORA, 2012).

A quantidade adsorvida dos hormônios pelo adsorvente e a correspondente porcentagem de remoção foram calculadas pelas equações 14 e 15, respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (14)$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (15)$$

Sendo:  $q$  é a quantidade dos hormônios (E1, E2 ou EE2) adsorvidas pelo adsorvente em  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $C_0$  é a concentração inicial dos hormônios em contato com o adsorvente em  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $C_f$  é a concentração dos hormônios, na solução após o teste de adsorção;  $V$  é o volume inicial da solução em L e  $m$  é a massa do adsorvente.

Para os dados cinéticos de adsorção, os modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem (equação 5), pseudo-segunda ordem (equação 6), ordem geral (equação 8) e difusão intrapartícula (equação 9) foram testados, afim de encontrar o modelo mais adequado para os dados cinéticos experimentais. (CARDOSO et al., 2011; PROLA et al., 2013).

Para o tratamento dos dados utilizou-se o *software* Origin 8.0.



#### 4.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado preparado, realizou-se teste de adsorção com o corante violeta cristal (VC) (CAS 8004-87-3), com o carvão que mostrou a maior porcentagem de remoção dos hormônios, a amostra CACE3a.

Primeiramente, fez-se a determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Essa análise consistiu em deixar sob agitação 5 mg da amostra em 50 mL de solução de KCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$  em incubadora *shaker* (150 rpm) por 24 h. Em seguida, a amostra foi filtrada e lida em equipamento Microtrac, modelo Stabino a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  em tempos de estabilização de 1200, 200 e 60 s. Nesta análise um pistão oscila na suspensão dentro de um copo equipado com os eletrodos. Este movimento desloca a carga na superfície das partículas e o potencial é medido através dos eletrodos. O equipamento tem dois tituladores embutidos, a titulação é feita dentro do copo de medição. Utilizou-se solução de HCl ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) durante a titulação. A cada 300 s gotejava-se 40  $\mu\text{L}$  de ácido. Assim, obteve-se uma varredura para determinar o potencial zeta em função do pH. Simultaneamente com o potencial, o potenciômetro Microtrac, modelo Stabino mede pH e condutividade.

Para o estudo de adsorção, preparou-se solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  do corante violeta cristal (Merck, P.A) em água destilada. A curva analítica foi obtida por diluição da solução estoque do corante VC nas concentrações de: 2 - 8, 10, 12, 15, 18 e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . A curva analítica foi obtida por leitura em espectrômetro de UV - Vis Shimadzu UV - 2401 PC com cubetas de quartzo, no comprimento de onda máximo de absorção medido para o corante CV de 566 nm.

Testes preliminares foram realizados para a escolha do pH, nos quais testou-se os pHs 4, 6 e 8.

O teste de adsorção foi realizado à temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$  e em pH 8. A amostra de CA foi moída e peneirada em peneiras (Bertel) com malhas de 80 e 100 mesh, utilizando-se para os experimentos o retido entre as malhas, permitindo uma mesma classe de tamanhos de partículas para todos os testes. Para o teste, 12 tubos Falcon receberam 20 mg da amostra de CACE3a e 20 mL de solução do corante VC. Nesse teste, a concentração do VC para cada tubo variou de  $50 - 400 \text{ mg L}^{-1}$ . Os tubos foram então mantidos sob agitação em incubadora *shaker* (150 rpm) por aproximadamente 24 h.

Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min em centrífuga (Laboratech, modelo CT 6000) por duas vezes. A partir da segunda centrifugação,

alíquotas do sobrenadante foram diluídas em balão volumétrico com solução aquosa de pH 8 e analisadas por espectrômetro de UV - Vis.

A quantidade removida do corante pelo adsorvente e a correspondente porcentagem de remoção foram calculadas pelas equações 14 e 15.

Os modelos de isotermas testados, para analisar os dados experimentais de equilíbrio foram: Langmir (equação 10), Freundlich (equação 11) e Sips (equação 12).

Para o tratamento dos dados utilizou-se o software Origin 8.0.

#### 4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A avaliação dos modelos cinéticos de adsorção dos hormônios e de equilíbrio de adsorção do corante foi realizada pela função do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajust}$ ), equação 16:

$$R^2_{ajust} = 1 - (1 - R^2) \left( \frac{n_p - 1}{n_p - p} \right) \quad (16)$$

Sendo:  $n_p$  o número de pontos experimentais realizados,  $p$  o número de parâmetros e  $R^2$  o coeficiente de determinação obtido pela equação 17.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i\ experimental} - \bar{q}_{i\ experimental})^2 - \sum_i^n (q_{i\ experimental} - q_{i\ modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i\ experimental} - \bar{q}_{i\ experimental})^2} \quad (17)$$

Sendo:  $q_{i\ experimental}$  a capacidade de adsorção obtida experimentalmente;  $\bar{q}_{i\ experimental}$  a média de todos os valores de  $q_{i\ experimental}$ ;  $q_{i\ modelo}$  a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado.

E pela função erro ( $F_{erro}$ ) que é uma medida da diferença entre a quantidade teórica do adsorvato adsorvido pelo adsorvente prevista pelos modelos e o valor de  $q$  medido experimentalmente, equação 18:

$$F_{erro} = \sqrt{\sum_i^p \left( \frac{q_{i\text{ modelo}} - q_{i\text{ experimental}}}{q_{i\text{ experimental}}} \right)^2 \left( \frac{1}{p-1} \right)} \quad (17)$$

Sendo:  $q_{i\text{ modelo}}$  a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado;  $q_{i\text{ experimental}}$  a capacidade de adsorção obtida experimentalmente;  $p$  o número de pontos experimentais realizados.

Os modelos que apresentaram um coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{ajust}$ ) mais próximo da unidade e menor valor de  $F_{error}$ , foram os mais adequados para descrever o comportamento experimental. (DOS REIS et al., 2016; PROLA et al., 2013; SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARVÃO ATIVADO

#### 5.1.1 Obtenção do carvão ativado

Para a preparação das amostras de carvão ativado, utilizaram-se partículas pequenas, para que o reagente químico pudesse atingir mais facilmente o interior das mesmas durante a impregnação, promovendo a despolimerização dos constituintes lignocelulósicos em unidades menores. (NAKAGAWA; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2007).

Fez-se a dissolução do sal em água destilada, para promover a hidratação do precursor, com isso, facilitando o inchaço dos canais interiores da biomassa, permitindo um melhor acesso do reagente para o interior da partícula. (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004; TIMUR et al., 2006).

Durante o tempo de impregnação, ocorreu a secagem parcialmente das amostras, e isso, antes da carbonização, pode oferecer uma reação mais uniforme além de forçar a incorporação do  $\text{ZnCl}_2$  no interior das partículas da biomassa. (AHMADPOUR; DO, 1996; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

Para a primeira etapa da carbonização, escolheu-se a taxa de aquecimento de  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ , com um patamar de 30 minutos, nessa temperatura para promover uma desgaseificação lenta do precursor, minimizando a abertura prematura de macro e mesoporos na matriz carbonosa. (DÍAZ-DÍEZ et al., 2004). Para a segunda etapa da carbonização, foram avaliadas duas taxas de aquecimentos ( $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) e duas temperaturas finais de carbonização ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), visando a diminuição do tempo de preparo das amostras e consumo de energia do processo.

Na carbonização, o calor é transferido entre os objetos (forno, reator de vidro e amostra), por mecanismos de radiação, condução e convecção. A superfície da amostra é aquecida primeiramente, seguindo o movimento do calor para o interior, ou seja, tem-se um gradiente de temperatura da superfície para o interior. À vista disso, foram utilizadas taxas de aquecimento baixas, visando um menor gradiente de temperatura, para obtenção de um maior desenvolvimento e uniformidade dos poros. (LÓPEZ-GONZÁLEZ; MARTÍNEZ-VILCHEZ; RODRIGUEZ-REINOSO, 1980; OGHBAEI; MIRZAEI, 2010; OZHAN et al., 2014).

Durante o processo de carbonização/pirólise, ocorrem diversas reações químicas complexas e processos de transferência de calor e massa. As reações acontecem durante a degradação dos principais componentes da biomassa: a hemicelulose, celulose e lignina. Essas reações podem ser divididas em cinco etapas (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008; MCINTYRE; PAPIC, 1974) as quais seguem:

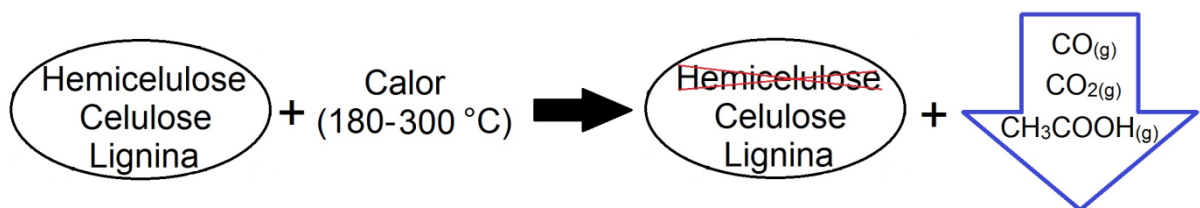
1) A primeira etapa consiste na secagem da biomassa, que ocorre entre a temperatura inicial do forno até  $\approx 180 - 200$  °C. Nessa etapa, a biomassa absorve calor e libera a umidade em forma de vapor de água (figura 6).



**Figura 6.** Primeira etapa da pirólise: desidratação da biomassa.

Fonte: Autora, 2016.

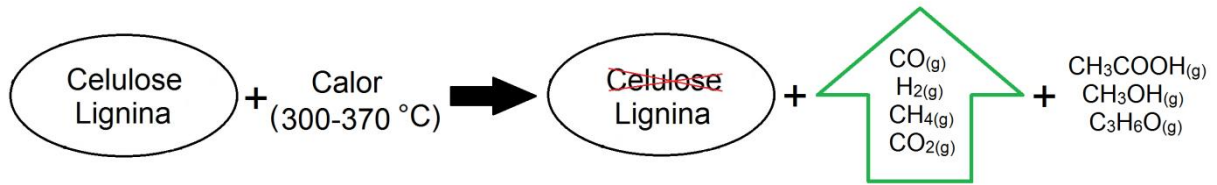
2) A segunda etapa é quando iniciam-se as reações de pirólise. Entre as temperaturas de  $\approx 180$  e  $\approx 300$  °C ocorre a degradação da hemicelulose, degradação parcial da celulose e da lignina, sendo que esta última se mantém degradando em todas as etapas seguintes. Nessa etapa inicia-se a formação do carvão e a liberação de pequenas quantidades de CO, CO<sub>2</sub> e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) (figura 7).



**Figura 7.** Segunda etapa da pirólise: degradação da hemicelulose.

Fonte: Autora, 2016.

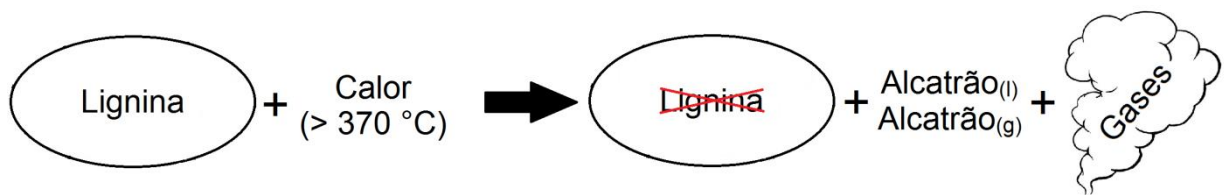
3) Na terceira etapa, entre as temperaturas de  $\approx 300 - 370^\circ\text{C}$ , ocorre a degradação total da celulose, produzindo elevadas quantidades de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e também grande formação de ácido acético, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (figura 8).



**Figura 8.** Terceira etapa da pirólise: degradação da celulose.

Fonte: Autora, 2016.

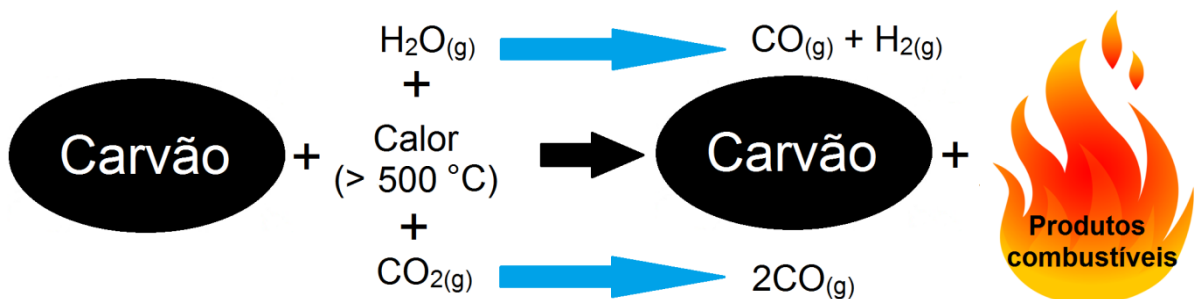
4) Na quarta etapa, acima de  $\approx 370^\circ\text{C}$ , ocorre a completa degradação da lignina, formação de alcatrão (líquido e gasoso) e alguns hidrocarbonetos (figura 9).



**Figura 9.** Quarta etapa: degradação da lignina.

Fonte: Autora, 2016.

5) Na quinta etapa, em temperaturas acima de  $\approx 500^\circ\text{C}$ , os produtos gasosos já formados podem reagir com o carvão sólido, produzindo produtos altamente combustíveis, além de que a  $\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{CO}_2$  podem reagir com o carvão sólido, produzindo  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (figura 10).

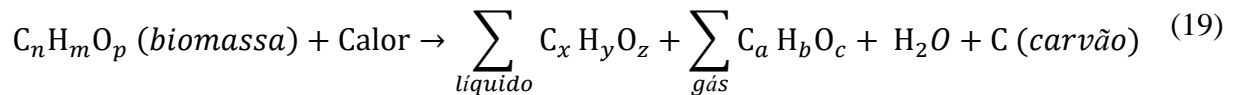


**Figura 10.** Quinta etapa: formação de produtos combustíveis.

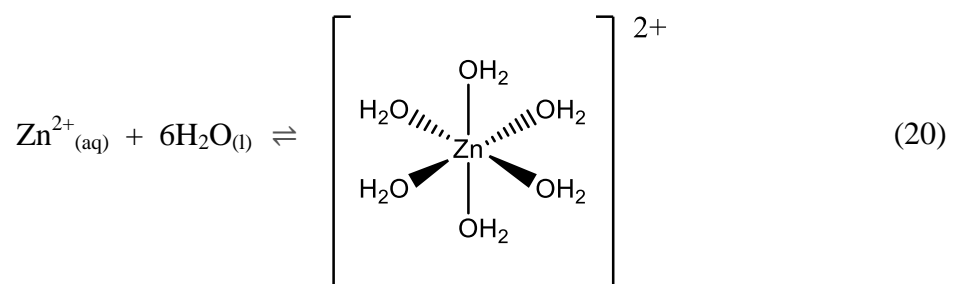
Fonte: Autora, 2016.

Cada faixa de temperatura forma um material com características próprias. Sendo a temperatura final de pirólise uma das principais variáveis responsável pela qualidade do produto final. (TRUGILHO; SILVA, 2001).

Em resumo, o processo de pirólise pode ser representado pela equação genérica 19 abaixo (BASU, 2013):

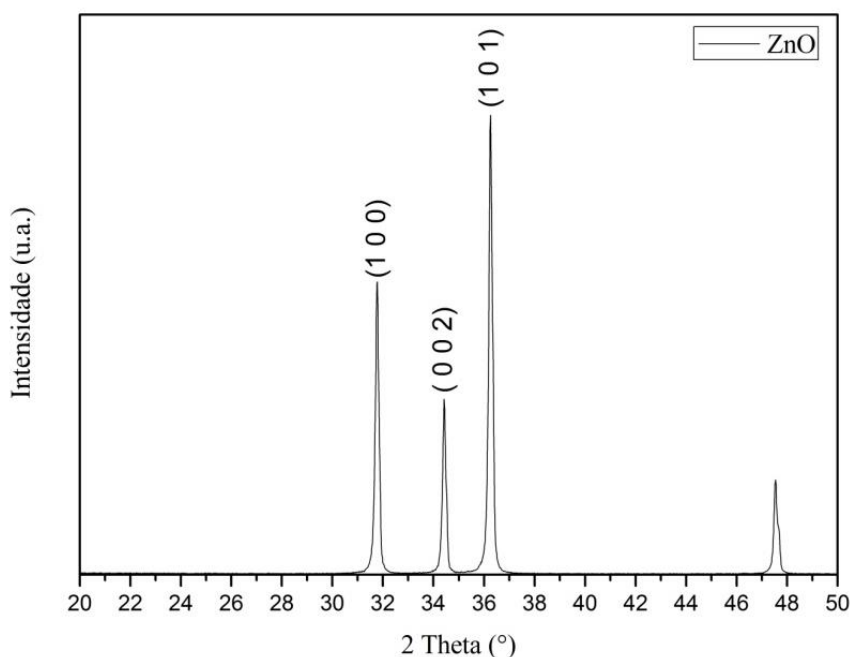


Concomitante a etapa de carbonização/pirólise, ocorrem algumas reações de hidrólise em que o reagente químico,  $ZnCl_2$ , produz, no interior das partículas, um efeito de desidratação sobre os componentes da biomassa (hemicelulose, celulose, lignina), o reagente também restringe a formação de alcatrão e aumenta o rendimento de compostos de carbono sólidos. (OZHAN et al., 2014). O zinco divalente, quando em solução aquosa, forma um íon incolor hidratado estável, conforme equação 20. Acredita-se que, com o a temperatura durante o processo de impregnação e o aumento da temperatura no início da carbonização, o zinco perde essas moléculas de água, então remove novas moléculas de água da biomassa, para formar novamente o íon hidratado estável, moléculas de água as quais no final da carbonização são parcial ou totalmente removidas. Com isso, aumentando a área superficial específica e a porosidade da amostra. (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992).



Outra possível explicação para a atuação do  $ZnCl_2$  no aumento da área superficial específica e porosidade, que serão discutidos no item 4.2.5, seria a formação de óxido de zinco ( $ZnO$ ) durante o processo de carbonização do material. O óxido de zinco se formaria no interior e na superfície da biomassa e após as lavagens (ácida e aquosa) seria removido, deixando espaços vazios (poros). Para verificar a presença de  $ZnO$  nas amostras, fez-se análises de difração de raios X de amostras em todas as etapas da carbonização: amostra

carbonizada a 250 °C, amostra carbonizada a 600 °C sem lavagens e amostra final, após as lavagens (CACE3a). Se houvesse a formação do ZnO, seria observado a presença de 3 picos de difração característicos do óxido nos ângulos 31,4°, 34,4° e 36°, referentes aos planos cristalográficos (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) do ZnO (ficha 36-1451 JCPDS) conforme apresentado na figura 11.

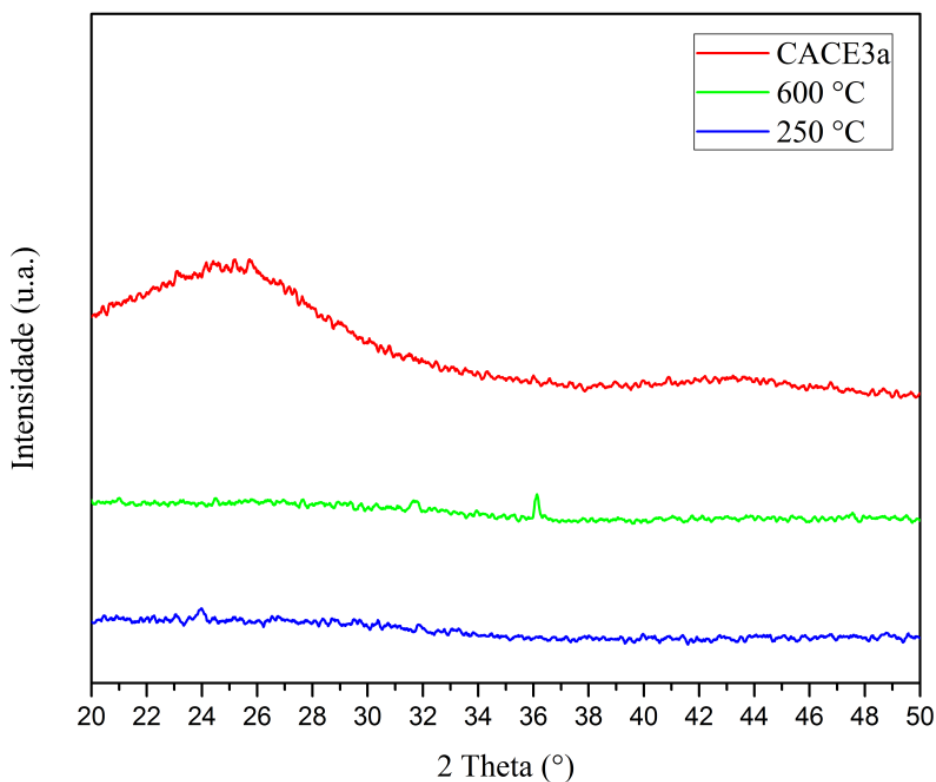


**Figura 11.** Difratoograma de raios X típico de ZnO.

Fonte: Autora, 2016.

Na figura 12 é possível observar os difratogramas de raios X de amostras em três etapas distintas do processo de ativação/carbonização. No difratograma em azul (amostra carbonizada até 250 °C) não verificou-se picos de difração. Já no difratograma em verde (amostra carbonizada em 600 °C sem lavagens) observa-se dois pequenos picos de difração correspondente à difração (1 0 0) e (1 0 1) do óxido de zinco, comprovando-se que houve uma pequena formação de ZnO. Já no difratograma em vermelho (amostra CACE3a, carbonizada a 600 °C com lavagens) é possível observar a ausência desses picos afiados de difração, o que revela uma estrutura predominantemente amorfa. O pico largo entre 20° e 30°, reflexão do plano (0 0 2), pode indicar pequenos domínios de folhas grafite empilhadas paralelamente. (SUBRAMANIAN et al., 2007; ZHU et al., 2008). Ou seja, durante o processo de obtenção das amostras, ocorre uma pequena formação de ZnO e esse é removido com as lavagens, aumentando a área superficial específica e porosidade.





**Figura 12.** Difratomogramas de raios X das amostras: (azul) após carbonização a 250 °C; (verde) após carbonização a 600 °C sem lavagens; (vermelho) após carbonização a 600 °C com lavagens.

Fonte: Autora, 2016.

Na tabela 5, é possível visualizar os valores das massas finais ( $M_f$ ) das amostras de CA, após todo o processo de preparo (item 4.1).

**Tabela 5.** Massa final das amostras de CA após secagem.

Amostra	Massa final (g)	Amostra	Massa final (g)
CACE1 <sub>a</sub>	9,42	CACE1 <sub>b</sub>	8,92
CACE2 <sub>a</sub>	9,42	CACE2 <sub>b</sub>	9,52
CACE3 <sub>a</sub>	8,58	CACE3 <sub>b</sub>	8,96
CACE4 <sub>a</sub>	8,25	CACE4 <sub>b</sub>	9,26
CACE5 <sub>a</sub>	9,89	CACE5 <sub>b</sub>	9,52
CACE6 <sub>a</sub>	9,98	CACE6 <sub>b</sub>	9,28
CACE7 <sub>a</sub>	8,07	CACE7 <sub>b</sub>	8,46
CACE8 <sub>a</sub>	8,20	CACE8 <sub>b</sub>	8,02
CACE3 <sub>c</sub>	9,16		

CACE4 <sub>c</sub>	8,27	
CACE7 <sub>c</sub>	6,66	
CACE8 <sub>c</sub>	8,36	

Fonte: Autora, 2016.

Os valores de massas apresentados, na tabela 5, foram utilizados para o cálculo do rendimento (equação 13) os quais podem ser vistos na tabela 6, lembrando-se que a massa inicial de biomassa para todas as amostras foi de 20 g.

**Tabela 6.** Rendimento das amostras obtidas neste trabalho.

Amostra	Rendimento (%)	Amostra	Rendimento (%)
CACE1 <sub>a</sub>	47,1	CACE1 <sub>b</sub>	44,6
CACE2 <sub>a</sub>	47,1	CACE2 <sub>b</sub>	47,6
CACE3 <sub>a</sub>	42,9	CACE3 <sub>b</sub>	44,8
CACE4 <sub>a</sub>	41,2	CACE4 <sub>b</sub>	46,3
CACE5 <sub>a</sub>	49,4	CACE5 <sub>b</sub>	47,6
CACE6 <sub>a</sub>	49,9	CACE6 <sub>b</sub>	46,4
CACE7 <sub>a</sub>	40,3	CACE7 <sub>b</sub>	42,3
CACE8 <sub>a</sub>	41,0	CACE8 <sub>b</sub>	40,1
CACE3 <sub>c</sub>	45,8		
CACE4 <sub>c</sub>	41,3		
CACE7 <sub>c</sub>	33,3		
CACE8 <sub>c</sub>	41,8		

Fonte: Autora, 2016.

Comparando-se com dados da literatura, percebe-se que os rendimentos são semelhantes aos já relatados por outros autores que utilizaram o mesmo reagente químico ativante, porém biomassas diferentes. Onal et al. (2007) obtiveram rendimentos de 34 e 35 % (TC de 400 e 600 °C por 1 h), na produção de carvão ativado, utilizando como precursor bagaço de beterraba; Ahmed e Theydan (2012), rendimentos de  $\approx$  45 e 35 % (TC de 400 e 600 °C por 1 h), utilizando como precursor caroços de tâmara; Saygili, Güzel e Onal (2015), rendimento de  $\approx$  44 % (TC de 600 °C por 1 h), utilizando como precursor resíduo do processamento industrial da uva; Dural et al. (2011), rendimentos de 40 - 48 % (TC de 600 °C por 2 h), utilizando como precursor *Posidonia oceanica* (erva marinha).

### 5.1.2 Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial - Rendimento

A realização do planejamento fatorial ocorreu para: (i) reduzir o número de experimentos sem dano da qualidade da informação, e (ii) fazer um estudo simultâneo de diversas variáveis. Esse planejamento avaliou melhor o processo de obtenção de carvão ativado utilizando como matéria prima a casca esgotada de acácia negra. A partir de medidas de caracterização que geram valores numéricos, é possível fazer uma avaliação das amostras pelo cálculo dos efeitos. Escolheram-se, nesse primeiro momento, os valores de rendimento para o cálculo dos efeitos. Para isso utilizou a literatura de Barros Neto; Scarminio; Bruns (2010).

Como já mencionado no procedimento experimental, foram avaliadas três variáveis (TI, TC e TA) em dois níveis (+ ou -), conforme a tabela 7. Os sinais estão dispostos na tabela 7, em uma ordem chamada ordem-padrão, na qual todas as colunas começam com o nível maior (+) e depois os sinais seguem alternando-se com o nível menor (-). Na primeira coluna, alterna-se de um em um (+ - + - + - -), na segunda coluna, de dois em dois ( + + - - + + - -) e, na terceira coluna, de quatro em quatro ( + + + + - - - -).

**Tabela 7.** Dados do planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

Fatores		Maior (+)	Menor (-)
1. Tempo de impregnação (TI) (h)		6:30	13
2. Temperatura de carbonização (TC) (°C)		400	600
3. Taxa de aquecimento (TA) (°C min <sup>-1</sup> )		5	10
Ensaio	1. TI	2. TC	3. TA
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

Fonte: Autora, 2016.

Na tabela 8, tem-se os sinais do planejamento fatorial  $2^3$ , os valores dos rendimentos obtidos para as duas replicatas, a média aritmética desses valores (soma de todos os valores dividida pelo número total de replicatas), e o valor da respectiva variância para cada ensaio, onde a média da variância foi utilizada para o cálculo do erro padrão dos feitos. Para o cálculo da variância utilizou-se a equação (21):

$$S^2 = \sum_i^N \frac{(X - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (21)$$

Sendo:  $N$  o número total de valores na amostra;  $\bar{X}$  é média amostral;  $S^2$  a variância e  $X$  o valor da medida.

**Tabela 8.** Resultados do planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

Ensaio	1. Ti	2. TC	3. TA	Rendimento (%)		Média	Variância
1	+	+	+	47,1	44,6	45,9	3,12
2	-	+	+	47,1	47,6	47,4	0,12
3	+	-	+	42,9	44,8	43,9	1,80
4	-	-	+	41,2	46,3	43,8	13,00
5	+	+	-	49,4	47,6	48,5	1,62
6	-	+	-	49,9	46,4	48,2	6,12
7	+	-	-	40,3	42,3	41,3	2,00
8	-	-	-	41	40,1	40,6	0,40

Fonte: Autora, 2016.

A partir da tabela 8, define-se uma nova tabela (tabela 9) de coeficientes de contraste, para avaliar os efeitos dos parâmetros estudados, no planejamento fatorial, assim como as interações desses efeitos sobre os resultados de rendimento. Nessa tabela, têm-se os três efeitos principais: efeito 1 (tempo de impregnação), efeito 2 (temperatura de carbonização) e efeito 3 (taxa de aquecimento); três interações de dois fatores, 12, 13 e 23 e uma interação entre os três fatores, 123. Os sinais, que aparecem nas colunas dos efeitos combinados (12, 13, 23 e 123), são resultados da multiplicação dos sinais efeitos principais. Por exemplo: efeito 12, -, do ensaio 3 é resultado da multiplicação do sinal do efeito 1 (+) pelo sinal do efeito 2 (-).

**Tabela 9.** Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

Ensaio	Ef. 1 TI (h)	Ef. 2 TC (°C)	Ef. 3 TA (°C/min)	Ef. 12	Ef. 13	Ef. 23	Ef. 123	Rendimento médio (%)
1	+	+	+	+	+	+	+	45,85
2	-	+	+	-	-	+	-	47,35
3	+	-	+	-	+	-	-	43,85
4	-	-	+	+	-	-	+	43,75
5	+	+	-	+	-	-	-	48,5
6	-	+	-	-	+	-	+	48,15
7	+	-	-	-	-	+	+	41,3
8	-	-	-	+	+	+	-	40,55

Fonte: Autora, 2016.

Para o cálculo dos efeitos, foram multiplicados os sinais de cada coluna do respectivo efeito pela coluna do rendimento médio, os resultados de cada linha foram somados e divididos por quatro, pois cada coluna tem quatro sinais positivos e quatro sinais negativos.

$$Efeito\ 1 = \frac{(+45,85 - 47,35 + 43,85 - 43,75 + 48,5 - 48,15 + 41,3 - 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 2 = \frac{(+45,85 + 47,35 - 43,85 - 43,75 + 48,5 + 48,15 - 41,3 - 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 3 = \frac{(+45,85 + 47,35 + 43,85 + 43,75 - 48,5 - 48,15 - 41,3 - 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 12 = \frac{(+45,85 - 47,35 - 43,85 + 43,75 + 48,5 - 48,15 - 41,3 + 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 13 = \frac{(+45,85 - 47,35 + 43,85 - 43,75 - 48,5 + 48,15 - 41,3 + 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 23 = \frac{(+45,85 + 47,35 - 43,85 - 43,75 - 48,5 - 48,15 + 41,3 + 40,55)}{4}$$

$$Efeito\ 123 = \frac{(+45,85 - 47,35 - 43,85 + 43,75 - 48,5 + 48,15 + 41,3 - 40,55)}{4}$$

Na tabela 10, apresentam-se todos os resultados dos cálculos dos efeitos obtidos com a análise dos dados de rendimento da obtenção de carvão ativado, a partir de casca esgotada de acácia negra.

**Tabela 10.** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

<b>Efeitos principais</b>	
1. Tempo de impregnação (TI)	- 0,06
2. Temperatura de carbonização (TC)	5,10
3. Taxa de aquecimento (TA)	0,56
<b>Interações de dois fatores</b>	
12	- 0,50
13	- 0,62
23	- 2,30
<b>Interação de três fatores</b>	
123	- 0,30
<b>Variância média</b>	3,53
<b>Erro padrão dos efeitos</b>	1,88

Fonte: Autora, 2016.

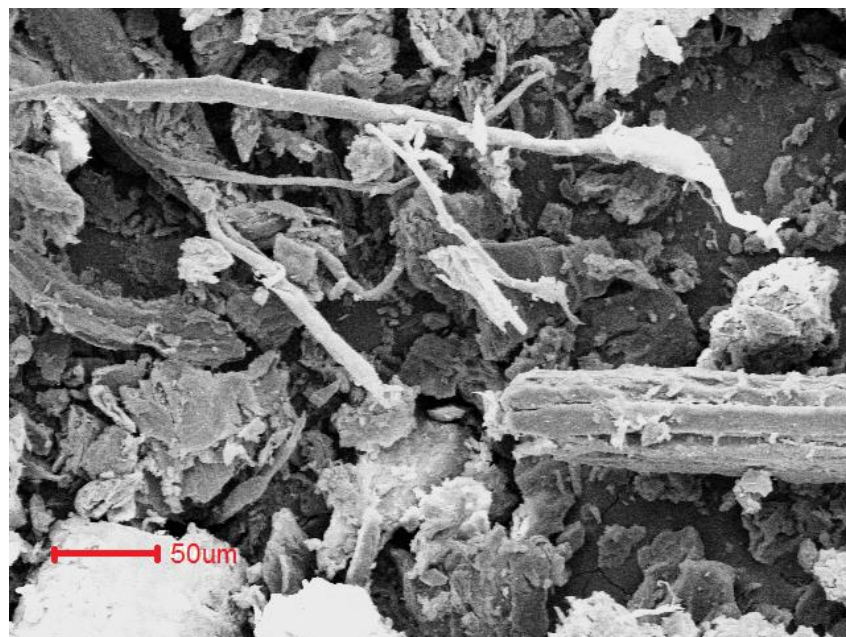
Verificando-se os resultados dos efeitos do planejamento fatorial  $2^3$  dos experimentos de obtenção de carvão ativado, juntamente com o valor do erro padrão dos efeitos sobre o rendimento, percebe-se que a maioria dos efeitos não foram significativos, pois os valores em módulo são menores (efeito 1: |0,06|; efeito 3: |0,56|; efeito 12: |0,50|; efeito 13:

|0,62|; efeito 123: |0,30|) que o valor do erro padrão (1,88), com isso, pode-se dizer que essas variações estão dentro dos erros experimentais e não são uma influência dos níveis dos parâmetros estudados. Com ressalva o efeito 2 (temperatura de carbonização) e o efeito 23 (temperatura de carbonização e taxa de aquecimento) que possuem valores maiores ao erro padrão (|5,10| e |2,30| respectivamente). A temperatura de carbonização é o parâmetro que mais influência o rendimento de carvão ativado, pois o efeito 23 tem valor muito próximo ao valor do erro. O aumento da temperatura de carbonização resulta em uma diminuição de 5,10 % no rendimento. Podendo-se observar que as amostras carbonizadas a 400 °C (ensaios 1, 2, 5, 6) apresentaram maiores rendimentos do que as amostras carbonizadas a 600 °C (ensaios 3, 4, 7, 8).

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

### 5.2.1 MEV

Na figura 13, apresenta-se a imagem obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura da matéria prima casca esgotada (CE) com um aumento de 240x, não foi possível obter uma maior ampliação da imagem da CE, pois não se obteve uma boa metalização para o material.

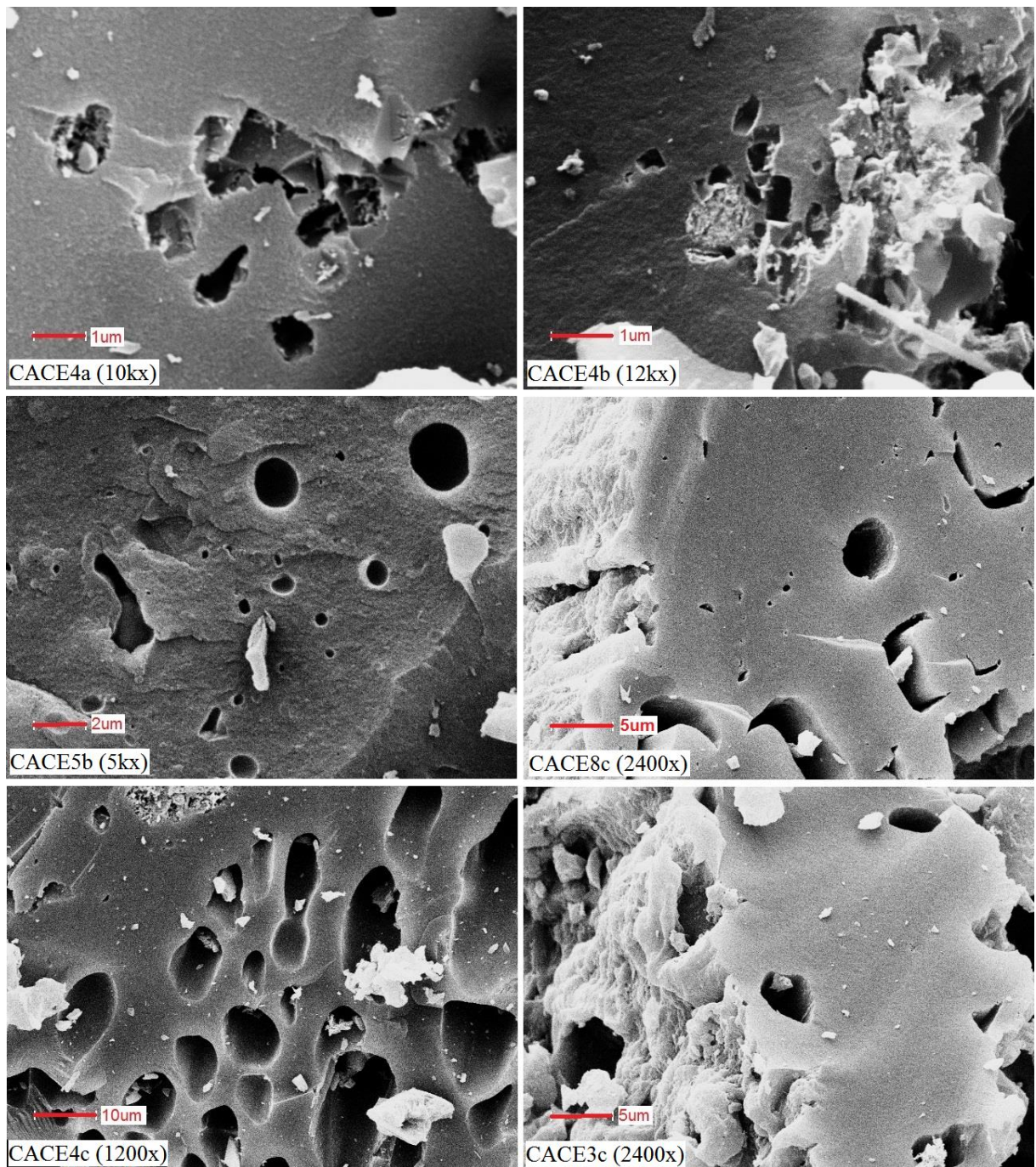


**Figura 13.** Imagem obtida por MEV da casca esgotada de acácia negra.

Fonte: Autora, 2016.

Na figura 14, estão representadas algumas imagens de MEV das amostras preparadas neste trabalho, em diferentes ampliações. Repara-se uma morfologia de superfície irregular heterogênea, fissuras, fendas e poros nas imagens. Comparando-se as amostras com a matéria-prima, nota-se o aparecimento de poros após o processo de carbonização/ativação, principalmente a presença de macroporos nas amostras. Não foi possível identificar microporosidade por estar fora do limite de detecção do equipamento. Todavia, microporos foram caracterizados indiretamente pelo método BET que será discutido no item 5.2.5.(CEYHAN et al., 2013b; SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010; SAKA, 2012; TONGPOOTHORN et al., 2011).

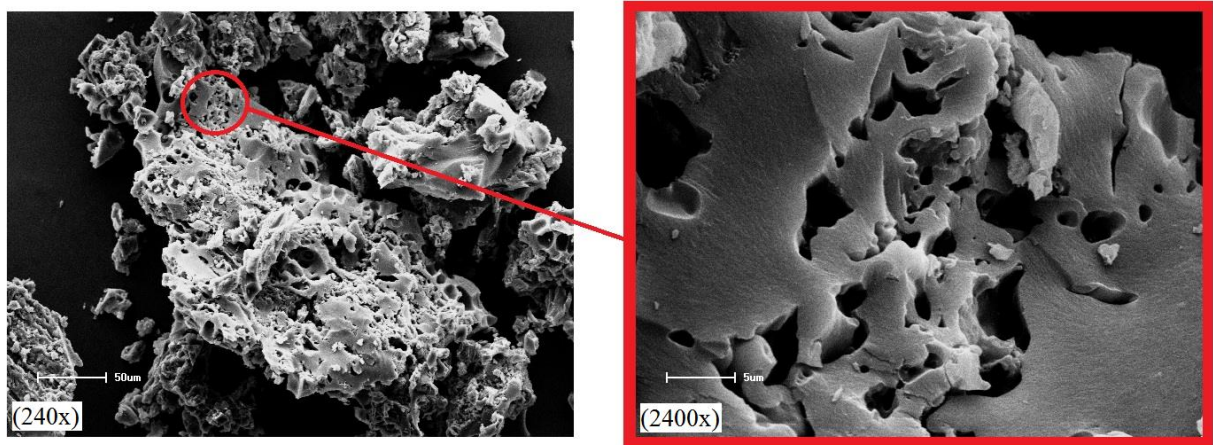




**Figura 14.** Imagens obtidas por MEV de algumas amostras em diferentes ampliações: CACE4<sub>a</sub> (10kx), CACE4<sub>b</sub> (12kx), CACE5<sub>b</sub> (5kx), CACE8<sub>c</sub> (2400x), CACE4<sub>c</sub> (1200x), CACE3<sub>c</sub> (2400x).

Fonte: Autora, 2016.

Na figura 15, apresenta-se a mesma amostra em duas diferentes ampliações (240x e 2400x) para melhor visualizar a porosidade.



**Figura 15.** Micrografia da amostra CACE6a na ampliação de 240x e 2400x.

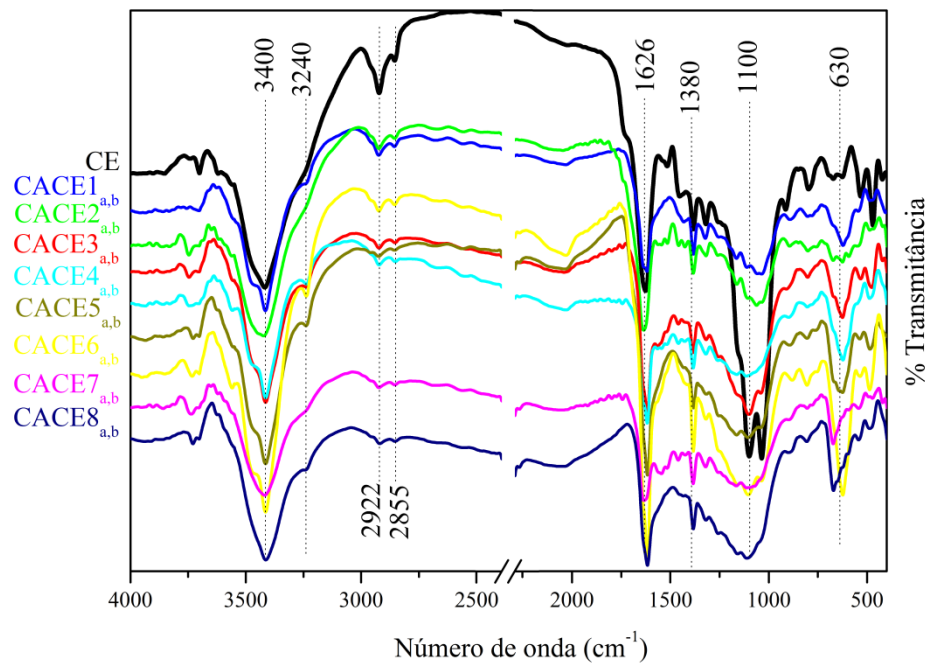
Fonte: Autora, 2016.

As imagens de todas as amostras com a mesma magnitude podem ser observadas no Apêndice 1.

### 5.2.2 Espectroscopia de FTIR

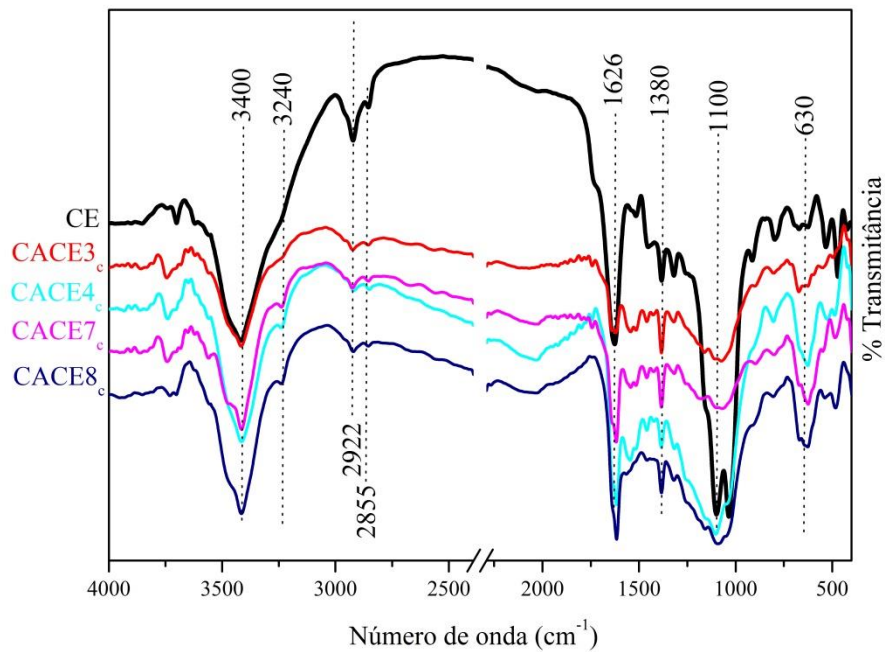
Nas figuras 16 e 17, são apresentados os espectros de FTIR das amostras de CA preparadas e da matéria prima utilizada para a preparação dos CAs (para melhor observar, os espectros foram separados horizontalmente). Para as amostras preparadas na proporção 1:2, fez-se a média dos espectros das replicatas.





**Figura 16.** Espectros das amostras de carvão ativado, obtidas na proporção 1:2 (biomassa: $\text{ZnCl}_2$ ) e da biomassa in natura (CE).

Fonte: Autora, 2016.



**Figura 17.** Espectros das amostras de carvão ativado, obtidas na proporção 1:1 (biomassa: $\text{ZnCl}_2$ ) e da biomassa in natura (CE).

Fonte: Autora, 2016.

Verifica-se uma grande similaridade das funções químicas contidas em todas as amostras estudadas, e que o processo de carbonização não destrói completamente as funções originais da matéria-prima.

A banda localizada na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações de estiramento de grupos O-H. (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015; ONAL et al., 2007; ROVANI et al., 2014). Comparando-se a biomassa com as amostras obtidas, nota-se uma diminuição dessa banda após o processo de carbonização. Onal et al. (2007), em estudos com o mesmo reagente químico,  $\text{ZnCl}_2$ , e com uma variação da temperatura de carbonização de 400 até  $900\text{ }^\circ\text{C}$  também encontraram essa diminuição. O aparecimento de um pequeno ombro na região de  $3240\text{ cm}^{-1}$  pode ser um indicativo da presença de ligações de hidrogênio dos grupos O-H. (VISWANATHAN; NEEL; VARADARAJAN, 2009).

É possível perceber a diminuição das duas bandas na região de  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H simétrico e assimétrico de grupos alifáticos, o que indica que o hidrogênio foi extensamente removido durante o processo de ativação e carbonização, principalmente porque não aparecem absorções na região próximas e além de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a estiramentos de C-H aromáticos. Isto sugere que a aromatização se deu por estruturas condensadas. Também nota-se o aumento da intensidade da banda na região de  $598 - 680\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular fora do plano de derivados aromáticos condensados. Ambas as variações podem ser um indicativo da formação de estrutura grafítica nas amostras. (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015).

São identificadas também duas bandas bem evidentes em todas as amostras, na região de  $1000 - 1260\text{ cm}^{-1}$ , que podem indicar vibrações de estiramento C-O de álcoois, fenóis, éteres, ou ésteres presentes em celulose, hemicelulose e lignina (CORRALES et al., 2012; IRFAN et al., 2011; SAKA, 2012) e na região de  $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser descritas como vibrações de estiramento C=C de estruturas alifáticas insaturadas ou de anéis aromáticos. (GEÇGEL; KOCABIYIK; ÜNER, 2015; SAYĞILI; GÜZEL, 2015).

Utilizando o mesmo reagente químico  $\text{ZnCl}_2$ , a uma temperatura de carbonização de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , tanto Saygili; Guzel; Onal (2015) quanto Geçgel; Kocabiyik; Uner (2015) encontraram esses mesmos grupos funcionais (C-O e C=C) bem evidentes. Da mesma maneira que Ceyhan et al. (2013a e 2013b), ao usarem uma temperatura de  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , também encontraram vibrações de C-O e C=C (vide tabela 11). Assim, fica inequívoco, como também constatado neste trabalho, que independente da temperatura de carbonização, as bandas referentes a esses grupos funcionais estão presentes.

**Tabela 11.** Comprimento de onda das bandas de C-O e C=C de acordo com a temperatura de carbonização.

Temperatura de carbonização (°C)	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) C-O	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) C=C	Autor
600	1167	1581	(SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015)
600	1033	1559	(GEÇGEL; KOCABIYIK; ÜNER, 2015)
240	1183	≈ 1600	(CEYHAN et al., 2013b)
240	1163	1581	(CEYHAN et al., 2013a)

Fonte: Adaptação autora, 2016.

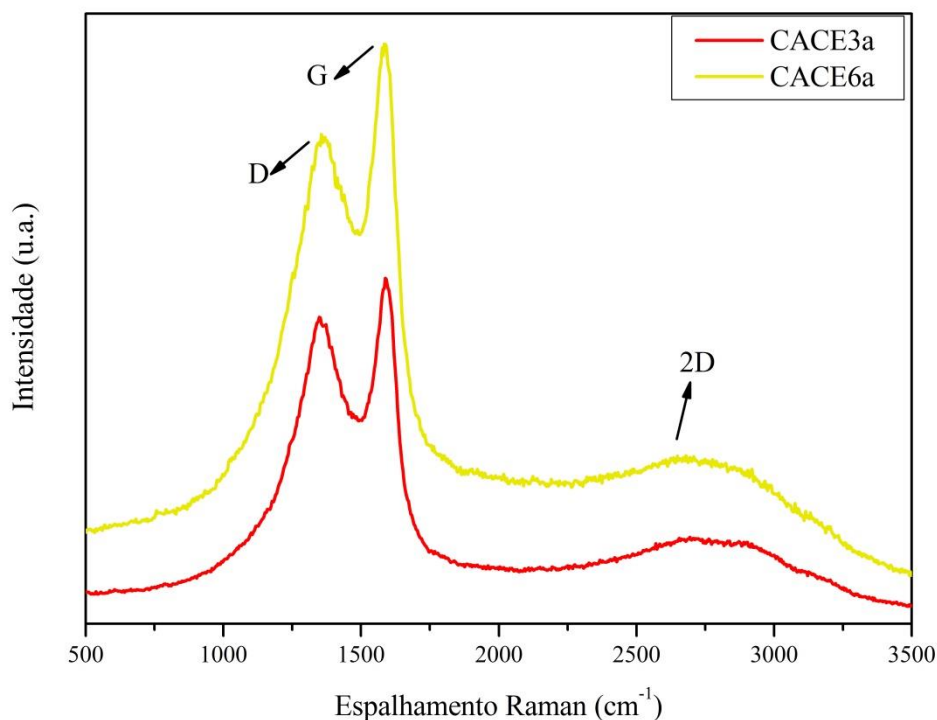
Outra possibilidade para a banda na região de 1650 – 1555 cm<sup>-1</sup>, é sua atribuição à banda deformação axial do grupo C=O do íon carboxilato, o que corrobora com a banda mais fraca em torno de 1400 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação axial simétrica de grupos C-O do mesmo tipo de íon. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

As bandas, na região compreendida entre 1000 e 600 cm<sup>-1</sup>, também podem ser atribuídas à deformação axial de compostos minerais. (FRANCIOSO et al., 2011).

### 5.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o grau de grafitação das amostras, ou seja, o quão semelhante são as amostras em relação à estrutura do grafite. Foram escolhidas duas amostras carbonizadas, na mais baixa temperatura de carbonização (CACE6a e CACE5a); e duas amostras, na mais alta (CACE3a e CACE7a).

Os espectros de Raman obtidos para as amostras foram todos similares à figura 18. Os espectros individuais das amostras podem ser vistos no apêndice 2.



**Figura 18.** Espectros Raman das amostras CACE3a em vermelho (TI= 6:30 h, TC= 600 °C e TA= 5 °C min<sup>-1</sup>) e CACE6a em amarelo (TI= 13 h, TC= 400 °C e TA= 10 °C min<sup>-1</sup>).

Fonte: Autora, 2016.

Para todas as amostras, entre os comprimentos de onda 800 - 2000 cm<sup>-1</sup>, podem ser vistas duas bandas, a primeira banda na região de 1360 cm<sup>-1</sup>, denominada banda D, comumente chamada de banda de defeitos ou banda de desordem e outra banda na região de 1580 cm<sup>-1</sup>, denominada banda G, também chamada de banda do grafite. E uma banda na região de 2650 cm<sup>-1</sup>, denominada banda 2D, característica da transformação estrutural de amorfo para grafítico. (DEHKHODA; ELLIS; GYENGE, 2016)

A banda D representa, principalmente, a quantidade de desordem/defeitos, na estrutura sp<sup>2</sup> do grafeno, esses defeitos podem ser causados pela quebra das ligações sp<sup>2</sup>, formando ligações sp<sup>3</sup> por grupos oxigenados, pela presença de vacâncias, pela presença de heteroátomos, etc. Quando se tem uma estrutura de grafite perfeito, esse pico é ausente. A sua intensidade é proporcional ao número de anéis ordenados. (DEHKHODA; ELLIS; GYENGE, 2016; ŁOŚ et al., 2010).

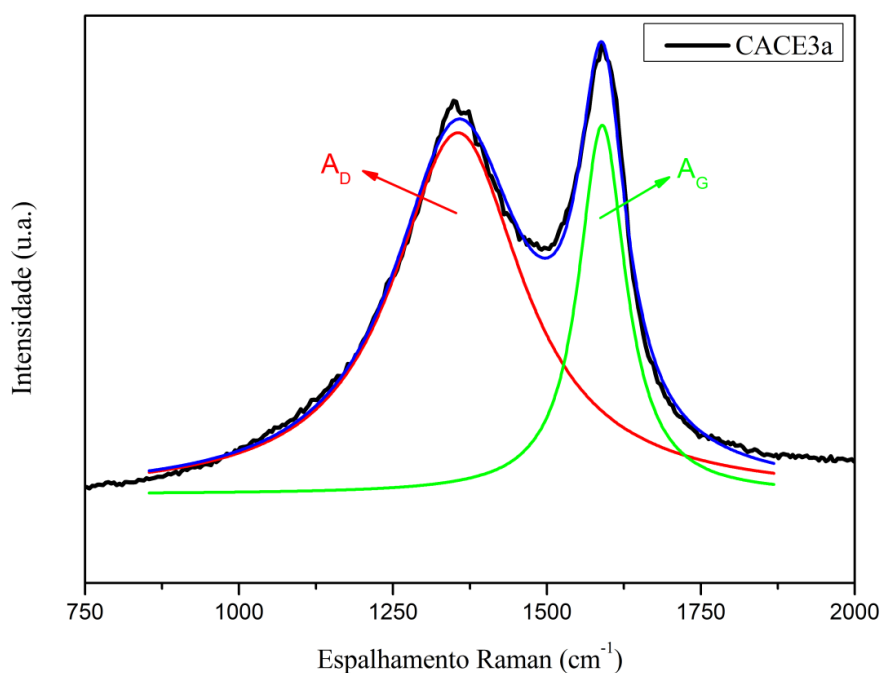
A banda G é atribuída às vibrações das ligações C=C  $sp^2$  em cadeias alifáticas e anéis aromáticos. A presença dessa banda, nas amostras, indica a presença de estrutura grafítica. (CHIU; NG, 2012).

Desta forma, a razão entre a área das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) permite verificar a quantidade de defeitos estruturais presentes na amostra. Uma razão  $I_D/I_G$  baixa, indica menor número de defeitos na estrutura e mais similaridade à estrutura do grafite (aumenta o domínio  $sp^2$ ). (DEHKHODA; ELLIS; GYENGE, 2016).

Identifica-se uma diminuição na intensidade dos picos entre as duas amostras, amostra CACE6a (amarelo) carbonizada a 400 °C e a amostra CACE3a (vermelho) a 600 °C. Essa diminuição pode ser explicada pela perda de grupos alifáticos e grupos funcionais, contendo oxigênio, e o crescimento de sistemas de anéis aromáticos da amostra CACE3a. O aumento da temperatura de carbonização pode fazer aumentar a aromaticidade, que por sua vez pode aumentar a absorção de luz e, por conseguinte, diminuir a intensidade de espalhamento Raman (ASADULLAH et al., 2010).

A partir da deconvolução Lorentzianas das bandas (vide figura 19), foi possível estimar o valor do parâmetro  $I_D/I_G$  e da largura total a meia altura para as bandas D ( $W_D$ ) e G ( $W_G$ ).

A deconvolução Lorentzianas do restante das amostras podem ser vistas no apêndice 2.



**Figura 19.** Exemplo do procedimento de ajuste das curvas Lorentzianas das bandas D e G.

Fonte: Autora, 2016.

A fim de demonstrar os parâmetros obtidos para as amostras estudadas pela espectroscopia Raman, segue a tabela 12.

**Tabela 12.** Resultados experimentais Raman das amostras CACE3a, CACE7a, CACE5a e CACE6a

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$W_D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
CACE3a	1355,6	1589,8	2,7	256,0	92,4
CACE7a	1356,3	1590,4	3,2	288,1	94,2
CACE5a	1365,1	1591,5	2,8	317,2	86,1
CACE6a	1361,2	1586,3	2,9	304,0	98,5

Fonte: Autora, 2016.

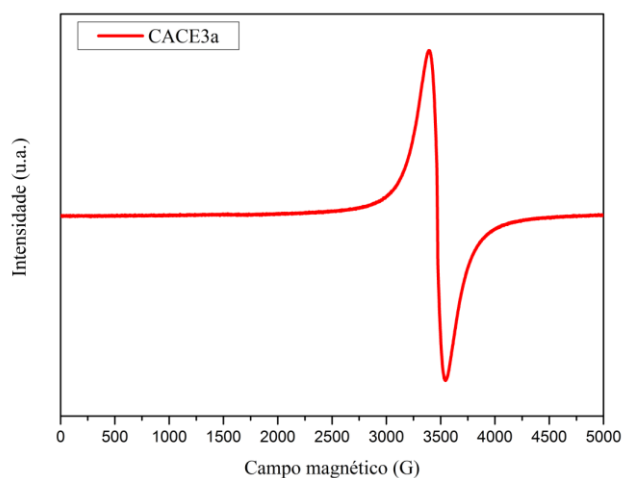
Comparando-se a amostra CACE3a e CACE7a temos uma diferença entre a razão  $I_D/I_G$  (2,7 para 3,2). A única diferença na preparação dessas amostras foi a taxa de aquecimento, que para a primeira amostra foi de 5 °C/min e a segunda 10 °C/min. À vista disso, percebe-se que, para uma mesma temperatura de carbonização, a utilização de uma taxa de aquecimento menor faz com que ocorra uma menor formação de defeitos na estrutura carbonosa (SHENG, 2007). Já para as amostras CACE5a e CACE6a, que tiveram como única diferença, no preparo, o tempo de impregnação do reagente químico (13 h e 6:30h respectivamente), tendo a mesma temperatura de carbonização e a taxa de aquecimento, essa diferença foi de  $\approx 0,1$ .

Para todas as amostras observa-se que a banda D é aparentemente menos intensa, quando comparada a banda G. Porém, a largura total a meia altura ( $W_D$ ), é muito mais ampla, indicando uma quantidade considerável de formas amorfas de carbono nas amostras. (SHENG, 2007).

#### 5.2.4 Espectroscopia de EPR

Os espectros de EPR obtidos para as amostras foram, na sua maioria, similares à figura 20, com uma única linha de ressonância do radical livre orgânico (RLO). Os espectros do planejamento fatorial  $2^3$  junto com suas replicatas são mostrados no apêndice 3. Todos mostraram grande similaridade, diferindo apenas a intensidade em algumas replicatas, o que pode ser explicado pela diferença do ganho utilizado no equipamento. Para discussão, somente as amostras da primeira replicata foram analisadas.





**Figura 20.** Espectro de EPR da amostra CACE3<sub>a</sub> (TI= 6:30 h, TC= 600 °C e TA= 5 °C min<sup>-1</sup>) em campo magnético de 5000 G e na temperatura ambiente (~300 K).

Fonte: Autora, 2016.

Observando-se a figura 20, os espectros do apêndice 3 e os dados da tabela 13, identifica-se, nas amostras, que há uma única linha de ressonância com  $g$  (fator de proporcionalidade de EPR que depende das interações dos elétrons desemparelhados com átomos no seu entorno)  $\sim 2,00$  e que a largura dessa linha é modulada pela interação maior, ou menor, do RLO com átomos como C, N, O. (BOYERA; CLARKSONB, 1994).

**Tabela 13.** Valores do fator  $g$  para as amostras de CA do planejamento fatorial  $2^3$  (preparadas na proporção 1:2 de ZnCl<sub>2</sub>).

Amostra	Fator $g$	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura de carbonização (°C)
CACE1 <sub>a</sub>	2,0030	5	400
CACE2 <sub>a</sub>	2,0030	5	400
CACE3 <sub>a</sub>	2,0030	5	600
CACE4 <sub>a</sub>	2,0030	5	600
CACE5 <sub>a</sub>	2,0031	10	400
CACE6 <sub>a</sub>	2,0031	10	400
CACE7 <sub>a</sub>	2,0034	10	600
CACE8 <sub>a</sub>	2,0034	10	600

Fonte: Autora, 2016.

Verifica-se que a taxas de aquecimentos maiores, há tendência para o aumento do fator- $g$ . Nessas velocidades maiores o mesmo fator também cresce com a temperatura. Isto sugere que gases como CO e CO<sub>2</sub> são absorvidos pelo material sólido produzido, próximos a estruturas aromáticas onde os RLO são mais estáveis. A sugestão baseia-se no fato que o fator  $g$  medido é dado pela equação 22: (WEIL; BOLTON, 2007).

$$g = g_e + \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (22)$$

Sendo:  $g_e = 2,0023$ , o fator  $g$  do elétron livre, sem interação com orbital atômico,  $\lambda$  a interação spin órbita de RLO em átomos e  $\Delta E$  a variação de energia entre o orbital onde está o elétron desemparelhado e o próximo orbital livre. O parâmetro  $\lambda$  cresce com o número atômico e a diferença de energia  $\Delta E$  diminuiu com o mesmo número atômico. (WEIL; BOLTON, 2007).

Assim, analisando-se os valores dos fatores  $g$  obtidos, constatou-se que as amostras carbonizadas com uma taxa de aquecimento mais baixa (5 °C min<sup>-1</sup>) apresentaram valores de  $g = 2,0030$ , indicando que os elétrons desemparelhados estão próximos a átomos de carbono, devido a sua baixa constante de acoplamento spin - órbita e alta energia de transição eletrônica. Para a velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, os valores de  $g$  tendem a aumentar, indo até  $g = 2,0034$ . O que indica deslocamento do elétron desemparelhado para locais na molécula mais próximos de átomos de oxigênio, que possuem constante de acoplamento spin-órbita mais alta e energia de transição eletrônica mais baixa. (DOS SANTOS et al., 2013; KRZESIŃSKA et al., 2006).

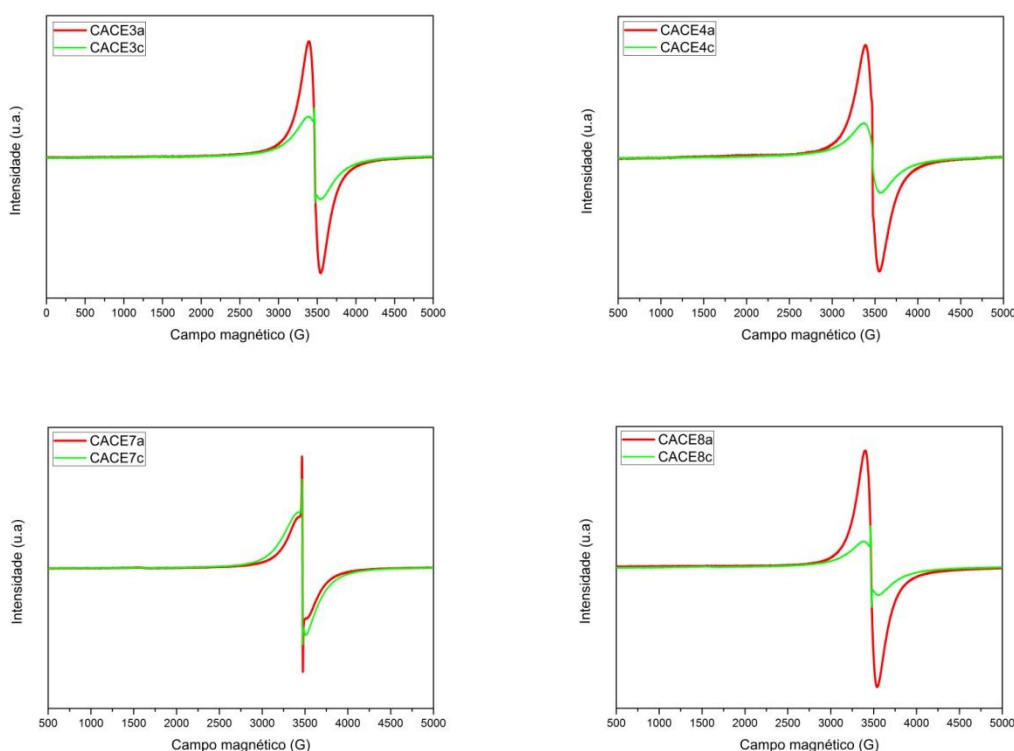
Para as amostras preparadas, na proporção 1:1, que foram todas carbonizadas na mesma temperatura (600 °C), o aumento nos valores de  $g$  também é observado (vide tabela 14) com o aumento da taxa de aquecimento.

**Tabela 14.** Valores do fator  $g$  para as amostras de CA preparadas na proporção 1:1 de ZnCl<sub>2</sub>.

Amostra	Fator $g$	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura de carbonização (°C)
CACE3 <sub>c</sub>	2,0034	5	600
CACE4 <sub>c</sub>	2,0034	5	600
CACE7 <sub>c</sub>	2,0037	10	600
CACE8 <sub>c</sub>	2,0036	10	600

Fonte: Autora, 2016.

Pelas análises de EPR, os resultados registraram diferenças significativas entre as amostras preparadas, na proporção 1:2 de  $\text{ZnCl}_2$ , para com as preparadas na proporção 1:1 (vide figura 21), todas as amostras têm a mesma ampliação. As amostras preparadas, na proporção 1:1, apresentam uma menor intensidade da transição do RLO. Também, é possível observar duas transições de EPR sobrepostas para as amostras CACE3<sub>c</sub>, CACE7<sub>c</sub> e CACE8<sub>c</sub>. Uma mais larga, típica de amostra carbonizada a 600 °C, e outra, sobreposta a essa, mais estreita, característica de RLO. Uma possível explicação para a formação da linha mais larga é a interação dos elétrons desemparelhados da matéria orgânica com átomos paramagnéticos mais pesados. Possivelmente, deve-se a íons  $\text{Fe}^{+3}$  resultantes da oxidação de íons  $\text{Fe}^{+2}$ , típicos do material biológico, componente da matéria-prima utilizada.

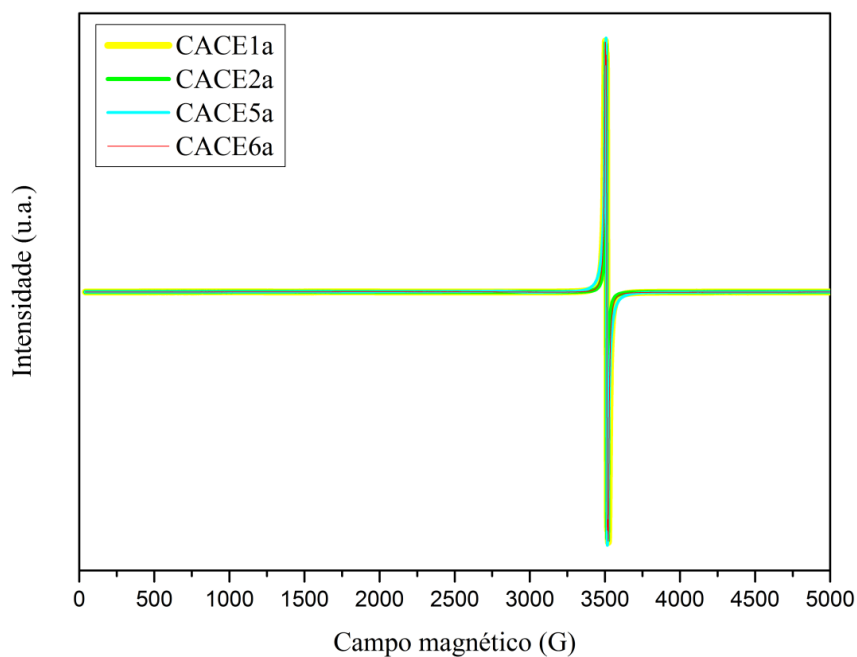


**Figura 21.** Espectros de EPR das amostras CACE3<sub>a,c</sub>, CACE4<sub>a,c</sub>, CACE7<sub>a,c</sub> e CACE8<sub>a,c</sub> em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K).

Fonte: Autora, 2016.

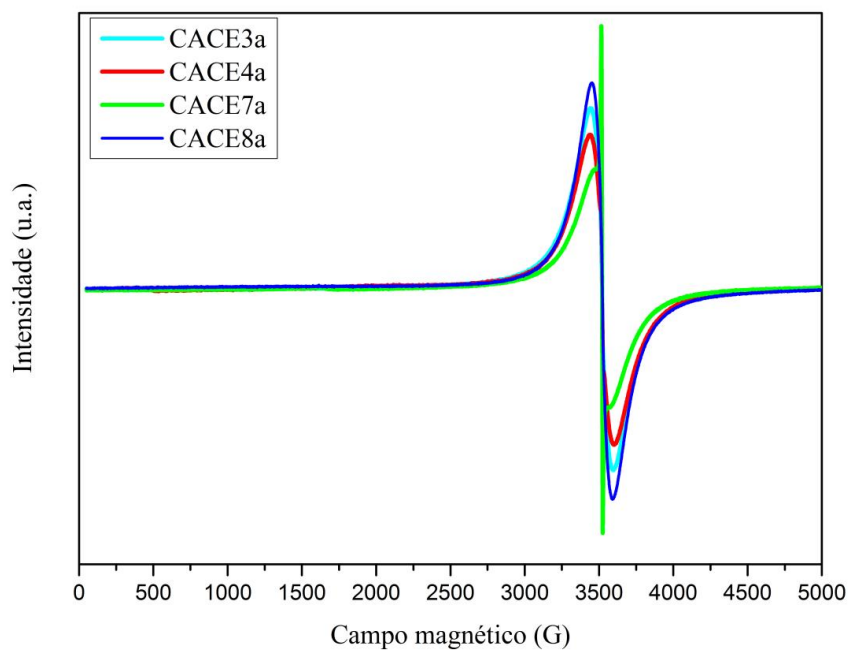
Conforme a figura 22, foi possível detectar que os sinais das amostras carbonizadas, na temperatura mais baixa (400 °C), sobrepõem-se e apresentam uma menor largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ), que é a largura de pico a pico da curva de absorção (primeira derivada) medida em unidades de campo magnético, G ou mT. Ao contrário das amostras carbonizadas a 600 °C (figura 23), em que a largura de linha é maior, podendo-se comprovar isso com os dados da tabela 15, retirados de cada espectro. A largura de linha das amostras também mostrou uma

correlação inversa com a concentração de radicais livres ( $N$ ), sugerindo uma diminuição na heterogeneidade dos RLO com o seu aumento. (WATANABE et al., 2005).



**Figura 22.** Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:2 carbonizadas a 400 °C em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K).

Fonte: Autora, 2016.



**Figura 23.** Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:2 carbonizadas a 600 °C em campo magnético de 5000 G e temperatura ambiente (~300 K).

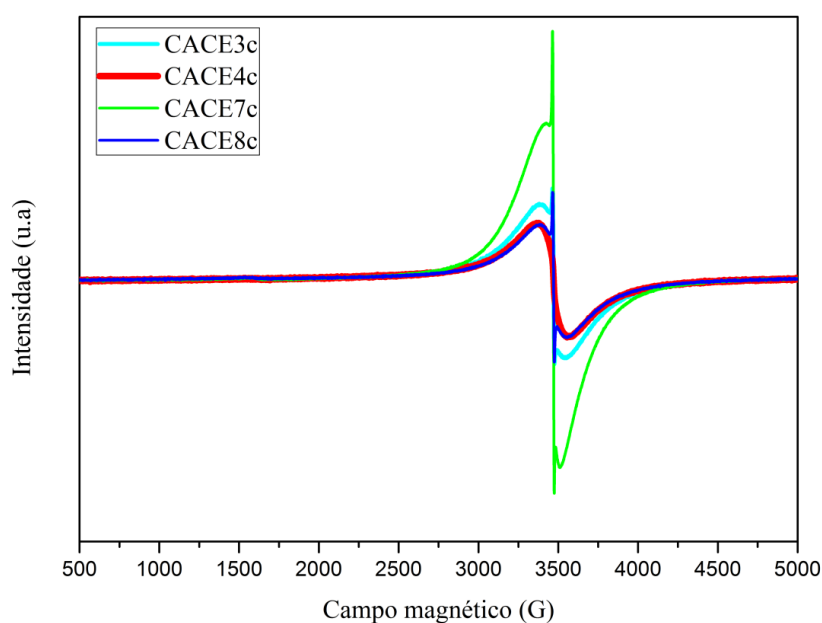
Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 15.** Alguns parâmetros de EPR para as amostras de CA.

Amostra	$\Delta H_{pp}$ (G)	$N$ (Spin $g^{-1}$ )	Temperatura de carbonização ( $^{\circ}C$ )
CACE1 <sub>a</sub>	21	$7,71 \times 10^{18}$	400
CACE2 <sub>a</sub>	31	$4,30 \times 10^{18}$	400
CACE3 <sub>a</sub>	152	$5,29 \times 10^{16}$	600
CACE4 <sub>a</sub>	162	$2,20 \times 10^{17}$	600
CACE5 <sub>a</sub>	14	$2,28 \times 10^{19}$	400
CACE6 <sub>a</sub>	21	$3,15 \times 10^{19}$	400
CACE7 <sub>a</sub>	136	$2,89 \times 10^{17}$	600
♪CACE8 <sub>a</sub>	138	$2,79 \times 10^{17}$	600
CACE3 <sub>c</sub>	157	$8,51 \times 10^{16}$	600
CACE4 <sub>c</sub>	200	$6,73 \times 10^{16}$	600
CACE7 <sub>c</sub>	101	$9,01 \times 10^{17}$	600
CACE8 <sub>c</sub>	174	$1,07 \times 10^{15}$	600

Fonte: Autora, 2016.

Para as amostras preparadas, na proporção 1:1, que foram carbonizadas a 600  $^{\circ}C$ , também apresentaram maiores larguras de linha, como pode ser visualizado na figura 24 e na tabela 15.

**Figura 24.** Espectros de EPR das amostras preparadas na proporção 1:1 carbonizadas a 600  $^{\circ}C$ .

Fonte: Autora, 2016.

Foram constatadas elevadas concentrações ( $\sim 10^{19}$  spin/g) de centros paramagnéticos, nas amostras (tabela 15) que podem ser resultantes da quebra das ligações químicas, durante o tratamento térmico da biomassa, com formação de RLO do tipo  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{CH}_3$  e  $\bullet\Phi$  (fenil), resultantes da degradação térmica de lignina. Registra-se, também, um decréscimo de  $N$  de  $\sim 10^{19}$  para  $\sim 10^{16}$  spin  $\text{g}^{-1}$  com o aumento da temperatura de carbonização, podendo ser resultado do aumento das unidades aromáticas condensadas, nas amostras estudadas, ou da formação de fenóis ( $\bullet\text{OH} + \bullet\Phi \rightarrow \Phi\text{-OH}$ ) ou metanol ( $\bullet\text{OH} + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH}$ ). (KRZESIŃSKA et al., 2006; ŁOŚ et al., 2010).

### 5.2.5 Método BET

Podem ser visualizados, na tabela 16, os valores da área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) das amostras preparadas na proporção 1:2, suas replicatas e as amostras preparadas na proporção 1:1, assim como para o carvão ativado comercial (CAC) (Dinâmica, P.A) que foi utilizado nos testes de adsorção dos hormônios. Também é mostrado na tabela 16 o tamanho médio de poros para algumas amostras, por problemas no equipamento não se tem os dados para todas as amostras.

**Tabela 16.** Área superficial específica (ASE), volume médio de poros (VTP) e tamanho médio de poros (TMP).

Amostra	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VTP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	TMP (nm)	Amostra	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	VTP ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	TMP (nm)
CACE1 <sub>a</sub>	805,7	0,52	1,29	CACE1 <sub>b</sub>	743,0	0,36	-
CACE2 <sub>a</sub>	1301,4	1,02	1,57	CACE2 <sub>b</sub>	765,3	0,38	-
CACE3 <sub>a</sub>	1524,8	1,01	1,32	CACE3 <sub>b</sub>	1549,0	0,76	-
CACE4 <sub>a</sub>	1146,8	0,73	1,27	CACE4 <sub>b</sub>	1499,5	0,73	-
CACE5 <sub>a</sub>	700,6	0,45	1,29	CACE5 <sub>b</sub>	841,7	0,42	-
CACE6 <sub>a</sub>	528,6	0,48	1,81	CACE6 <sub>b</sub>	585,9	0,28	-
CACE7 <sub>a</sub>	1477,2	1,04	1,41	CACE7 <sub>b</sub>	1538,0	0,74	-
CACE8 <sub>a</sub>	1346,2	1,00	1,50	CACE8 <sub>b</sub>	1481,5	0,72	-
CACE3 <sub>c</sub>	1119,22	0,55	-				
CACE4 <sub>c</sub>	1254,0	0,62	1,9				
CACE7 <sub>c</sub>	950,4	0,52	2,2				
CACE8 <sub>c</sub>	1189,8	0,59	-				
CAC	595,2	0,24	1,6				

Fonte: Autora, 2016.

Verificou-se que houve boa semelhança entre as replicatas das amostras do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, em que os resultados das ASEs mostram valores próximos, exceto para a segunda amostra em que os valores diferem muito (CACE2<sub>a</sub>: 1301,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e CACE2<sub>b</sub>: 765,35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), o que pode ser explicado devido à contaminação da amostra. A mesma amostra foi preparada novamente e apresentou um terceiro valor de ASE de 555 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sendo assim, a amostra do ensaio 2 seria uma das com menores ASE, porém esse dado só foi obtido recentemente. Em virtude disso, para os testes de adsorção realizados, ela não foi incluída.

As amostras CACE1, CACE2, CACE5 e CACE6 apresentaram as menores ASEs, por tal fato, não foram repetidas na proporção 1:1 do reagente químico ativante. Essas amostras foram carbonizadas, na temperatura mais baixa, de 400 °C, indicando que para a produção de CA com ASE acima de 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> essa temperatura não é efetiva, não importando o tempo de impregnação e a taxa de aquecimento. Concluindo-se que a temperatura maior é mais eficiente. (AHMED; THEYDAN, 2012; SAKA, 2012).

As amostras com maior ASEs foram as carbonizadas em 600 °C, com tempo de impregnação de 6:30 h (CACE7<sub>a/b</sub>: 1477,23/1537,99 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e CACE3<sub>a/b</sub>: 1524,84/1548,98 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Identificou-se que a variação na taxa de aquecimento (5 °C min<sup>-1</sup> para 10 °C min<sup>-1</sup>) não teve grande influência.

Ao se comparar com dados da literatura (vide tabela 17), e do fato que o carvão ativado ter ASE entre 500 - 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ou maior (LOPES et al., 2015), verificou-se, dessa forma, que os valores das ASEs foram satisfatórios.

**Tabela 17.** Área superficial específica (ASE) de carvões ativados, preparados quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> com diferentes biomassas.

<b>Matéria prima</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura de carbonização (°C)</b>	<b>Proporção Biomassa/ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>Referência</b>
Ervilhaca comum	1287	240	1:3	(CEYHAN et al., 2013a)
Caroço de tâmara	1045	500	1:2	(AHMED; THEYDAN, 2012)
Resíduo de abacaxi	958	500	1:1	(MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015)

Casca de mandioca	1276	550	1:1	(MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2010b)
Casca de batata	958	550	1:1	(MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2011)
Bagaço de beterraba	1104	600	1:1	(ONAL et al., 2007)
Resíduo de uva	1455	600	1:6	(SAYGILI; GÜZEL, 2015)
Erva marinha	1483	600	1:4	(DURAL et al., 2011)
Sementes de goiaba	600	700	1:1	(RAHMAN; SAAD, 2003)

Fonte: Adaptação autora, 2016.

Em relação ao tamanho médio de poros das amostras (tabela 16), identificou-se a predominância de microporos, pois, de acordo com a IUPAC, os microporos são poros com diâmetro menores que 2 nm. (LU; JARONIEC; MADEY, 1991).

Com os dados das ASEs das amostras preparadas nas proporções 1:2 e 1:1, percebe-se que, quanto maior proporção de reagente químico, maior é a ASE (tabela 16). Com o mesmo reagente químico ativante, Moreno-Ppiraján e Giraldo (2010a), também obtiveram em suas amostras um aumento da ASE, com um aumento da concentração do reagente químico. Também nesse trabalho, constatou-se um aumento no VTP com o aumento da concentração do reagente químico ativante, o que também pode ser observado nesta pesquisa. (vide tabela 16).

#### 5.2.6 Cálculo dos efeitos do planejamento fatorial - ASE

Para o cálculo dos efeitos com relação a ASE utilizou-se o mesmo procedimento já mencionado no cálculo dos efeitos com relação ao rendimento no item 5.1.2.

Na tabela 18 tem-se os sinais do planejamento fatorial  $2^3$ , os valores das ASEs obtidas para as duas replicatas, a média aritmética desses valores, e o valor da respectiva



variância para cada ensaio, onde a média da variância foi utilizada para o cálculo do erro padrão dos feitos.

**Tabela 18.** Resultados do planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

Ensaio	1. Ti	2. TC	3. TA	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )		Média	Variância
1	+	+	+	1346,2	743	774,35	1965,64
2	-	+	+	1346,2	765,3	1033,35	143701,61
3	+	-	+	1346,2	1549	1536,9	292,82
4	-	-	+	1346,2	1499,5	1323,15	62198,64
5	+	+	-	1346,2	841,7	771,15	9954,60
6	-	+	-	1346,2	585,9	557,25	1641,64
7	+	-	-	1346,2	1538	1507,6	1848,32
8	-	-	-	1346,2	1481,5	1413,85	9153,04

Fonte: Autora, 2016.

A partir da tabela 18, definiu-se uma nova tabela (tabela 19) de coeficientes de contraste, para avaliar os efeitos dos parâmetros estudados, no planejamento fatorial, assim como as interações desses efeitos sobre os resultados da ASE. Nessa tabela, têm-se os três efeitos principais: efeito 1 (tempo de impregnação), efeito 2 (temperatura de carbonização) e efeito 3 (taxa de aquecimento); três interações de dois fatores, 12, 13 e 23 e uma interação entre os três fatores, 123.

**Tabela 19.** Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

Ensaio	Ef. 1 TI (h)	Ef. 2 TC (°C)	Ef. 3 TA (°C/min)	Ef. 12	Ef. 13	Ef. 23	Ef. 123	ASE ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
1	+	+	+	+	+	+	+	774,35
2	-	+	+	-	-	+	-	1033,35
3	+	-	+	-	+	-	-	1536,9
4	-	-	+	+	-	-	+	1323,15
5	+	+	-	+	-	-	-	771,15
6	-	+	-	-	+	-	+	557,25
7	+	-	-	-	-	+	+	1507,6
8	-	-	-	+	+	+	-	1413,85

Fonte: Autora, 2016.

Para o cálculo dos efeitos, foram multiplicados os sinais de cada coluna do respectivo efeito pela coluna da ASE, os resultados de cada linha foram somados e divididos por quatro, pois cada coluna tem quatro sinais positivos e quatro sinais negativos.

*Efeito 1*

$$= \frac{(+774,35 - 1033,35 + 1536,9 - 1323,15 + 771,15 - 557,25 + 1507,6 - 1413,85)}{4}$$

*Efeito 2*

$$= \frac{(+774,35 + 1033,35 - 1536,9 - 1323,15 + 771,15 + 557,25 - 1507,6 - 1413,85)}{4}$$

*Efeito 3*

$$= \frac{(+774,35 + 1033,35 + 1536,9 + 1323,15 - 771,15 - 557,25 - 1507,6 - 1413,85)}{4}$$

*Efeito 12*

$$= \frac{(+774,35 - 1033,35 - 1536,9 + 1323,15 + 771,15 - 557,25 - 1507,6 + 1413,85)}{4}$$

*Efeito 13*

$$= \frac{(+774,35 - 1033,35 + 1536,9 - 1323,15 - 771,15 + 557,25 - 1507,6 + 1413,85)}{4}$$

*Efeito 23*

$$= \frac{(+774,35 + 1033,35 - 1536,9 - 1323,15 - 771,15 - 557,25 + 1507,6 + 1413,85)}{4}$$

*Efeito 123*

$$= \frac{(+774,35 - 1033,35 - 1536,9 + 1323,15 - 771,15 + 557,25 + 1507,6 - 1413,85)}{4}$$

Na tabela 20, apresentam-se todos os resultados dos cálculos dos efeitos obtidos com a análise dos dados de ASE da obtenção de carvão ativado, a partir de casca esgotada de acácia negra.

**Tabela 20.** Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  da obtenção de carvão ativado

<b>Efeitos principais</b>	
1. Tempo de impregnação (TI)	65,60
2. Temperatura de carbonização (TC)	-661,35
3. Taxa de aquecimento (TA)	104,46
<b>Interações de dois fatores</b>	
12	-88,15
13	-88,22
23	135,16
<b>Interação de três fatores</b>	
123	-148,23
<b>Variância média</b>	28844,54
<b>Erro padrão dos efeitos</b>	169,84

Fonte: Autora, 2016.

Verificando-se os resultados dos efeitos do planejamento fatorial  $2^3$  dos experimentos de obtenção de carvão ativado, juntamente com o valor do erro padrão dos efeitos sobre a ASE, percebe-se que, com exceção do efeito 2 (TC), todos os efeitos não foram significativos, pois os valores em módulo são menores (efeito 1: |65,60|; efeito 3: |104,46|; efeito 12: |88,15|; efeito 13: |88,22|; efeito 23 |148,23|; efeito 123: |148,23|) que o valor do erro padrão (169,84), com isso, pode-se dizer que essas interações estão dentro dos erros experimentais e não são uma influência dos níveis dos parâmetros estudados. A temperatura de carbonização é o parâmetro que mais influencia o valor da ASE do carvão ativado. A mais elevada temperatura de carbonização (600 °C) foi a que resultou em amostras com as maiores ASEs (ensaios 3,4,7 e 8).

#### 5.2.7 - BET / EPR

No que diz respeito às análises de área superficial específica (ASE) pelo método BET e as análises de largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ), obtidas por EPR, foi constatado um padrão entre ambas. Analisando-se os dados apresentados na tabela 21, percebeu-se que as amostras com menores larguras de linha de EPR são as que apresentam as menores ASEs. E, as

amostras com valores de largura de linha superiores a 120 G são as que apresentam maiores valores de ASE. Com exceção da amostra CACE2a que sofreu contaminações.

Como resultado deste trabalho, verificou-se que a técnica de EPR poderá ser utilizada como estudo prévio, quando se tem o objetivo de produzir carvões ativados com ASE acima de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

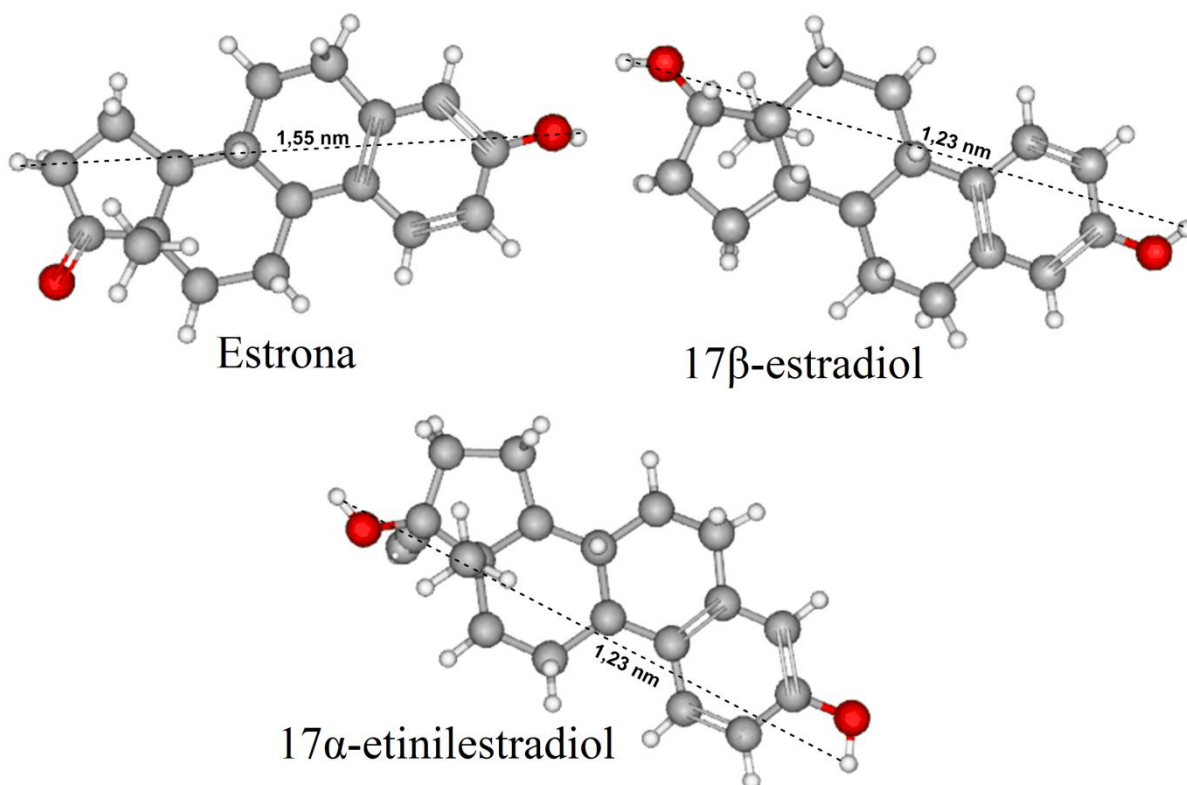
**Tabela 21.** Área superficial específica (ASE) e largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ) das amostras de CA.

Amostra	ASE	$\Delta H_{pp}$
CACE1 <sub>a</sub>	805,7	22
CACE2 <sub>a</sub>	1301,4	31
CACE3 <sub>a</sub>	1524,8	152
CACE4 <sub>a</sub>	1146,8	162
CACE5 <sub>a</sub>	700,6	14
CACE6 <sub>a</sub>	528,6	21
CACE7 <sub>a</sub>	1477,2	136
CACE8 <sub>a</sub>	1346,2	138
CACE3 <sub>c</sub>	1119,22	157
CACE4 <sub>c</sub>	1254,0	200
CACE7 <sub>c</sub>	950,4	101
CACE8 <sub>c</sub>	1189,81	174

Fonte: Autora, 2016.

### 5.3 ADSORÇÃO DE HORMÔNIOS

A escolha dos hormônios (figura 25) ocorreu por serem poluentes encontrados em águas fluviais, por fazerem parte da lista de compostos interferentes endócrinos e por serem de diferentes origens: naturais, estrona e  $17\beta$ -estradiol e origem sintética,  $17\alpha$ -etinilestradiol. (LIMA, 2013; SAHA; KAROUNOU; STREAT, 2010).



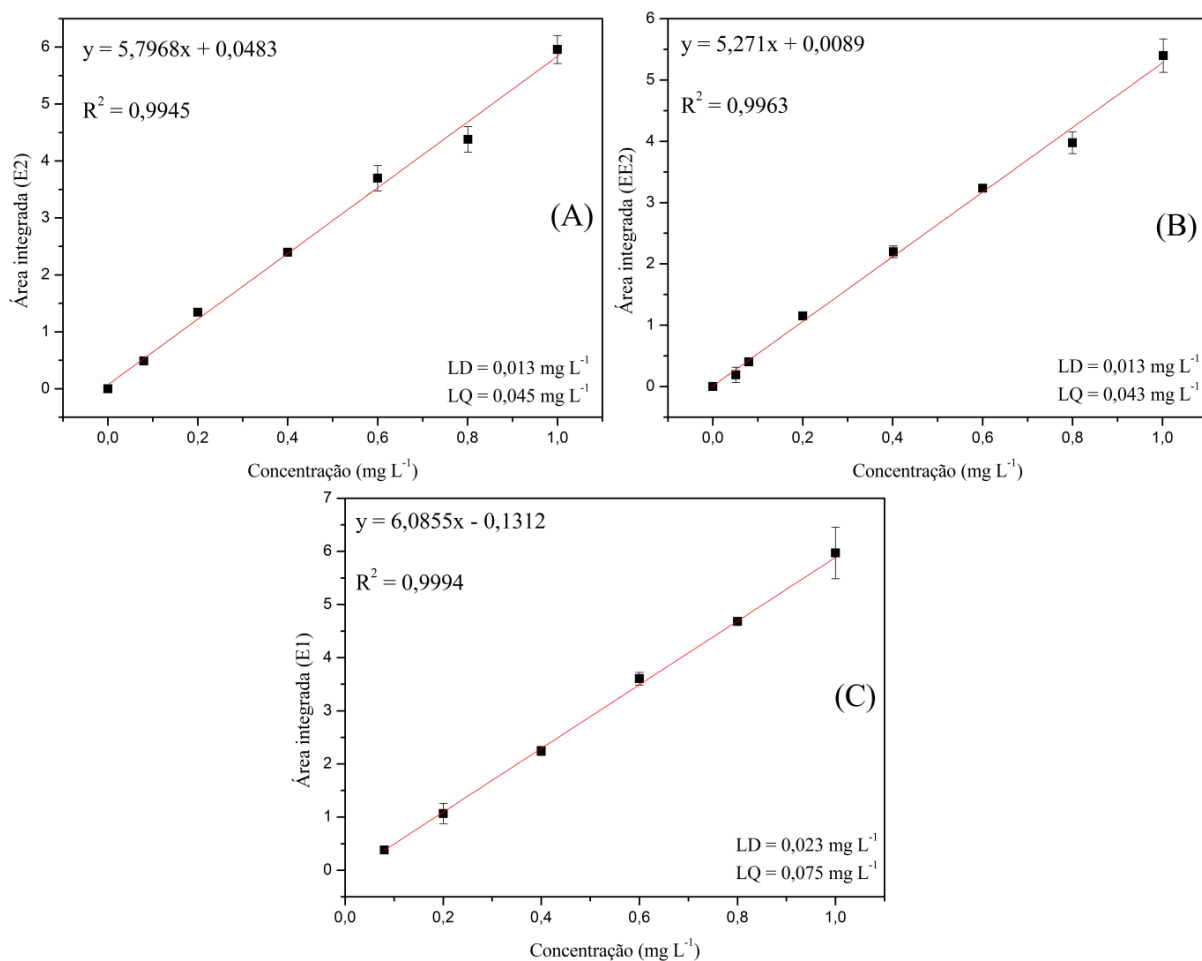
**Figura 25** - Estrutura dos hormônios estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol desenhadas e com as dimensões calculadas com o software MarvinSketch e Marvin Space versão 16.6.20 respectivamente.

Fonte: Autora, 2016.

#### 4.3.1 Determinação da curva analítica dos hormônios E1, E2 e EE2

A faixa de concentração escolhida para se obter as curvas analíticas foi de 0,05 a 1,00 mg L<sup>-1</sup>. As curvas analíticas foram elaboradas a partir das áreas integradas dos picos, observados no comprimento de onda de máxima absorbância ( $\lambda_{\text{Máx}} = 197 \text{ nm}$ ) (LIZ, 2013).

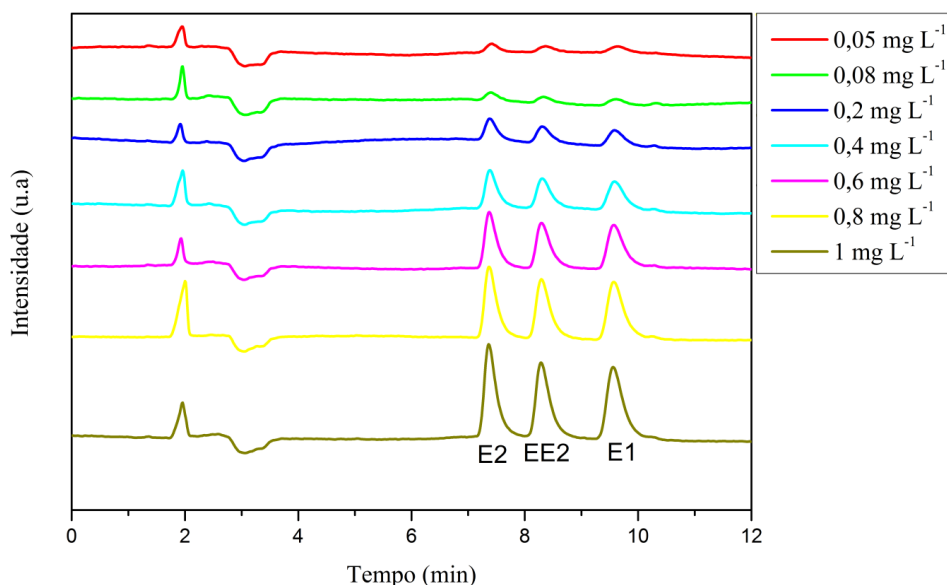
Na figura 26, é possível visualizar as curvas analíticas dos hormônios, as quais apresentaram adequada linearidade com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) acima de 0,99.



**Figura 26.** Curva analítica de 17β-estradiol - E2 - (A), 17α-etinilestradiol - EE2 - (B) e Estrona - E1 - (C) E1 usadas para determinação de sua concentração (mg L<sup>-1</sup>), a partir da área integrada dos picos detectados por DAD (λMáx = 197 nm). Nota: fase móvel: água/acetonitrila (45:55 %); vazão: 0,8 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção: 50 μL; temperatura da coluna: 30 ± 2 °C.

Fonte: Autora, 2016.

Na figura 27, apresentam-se os cromatogramas nas sete concentrações escolhidas, juntamente com um cromatograma típico dos hormônios em fase aquosa. Nos tempos de retenção de ≈ 7,3; 8,2 e 9,5 min são verificados os picos dos hormônios E2, EE2 e E1, respectivamente.



**Figura 27.** Cromatogramas nas várias concentrações dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1).

Fonte: Autora, 2016.

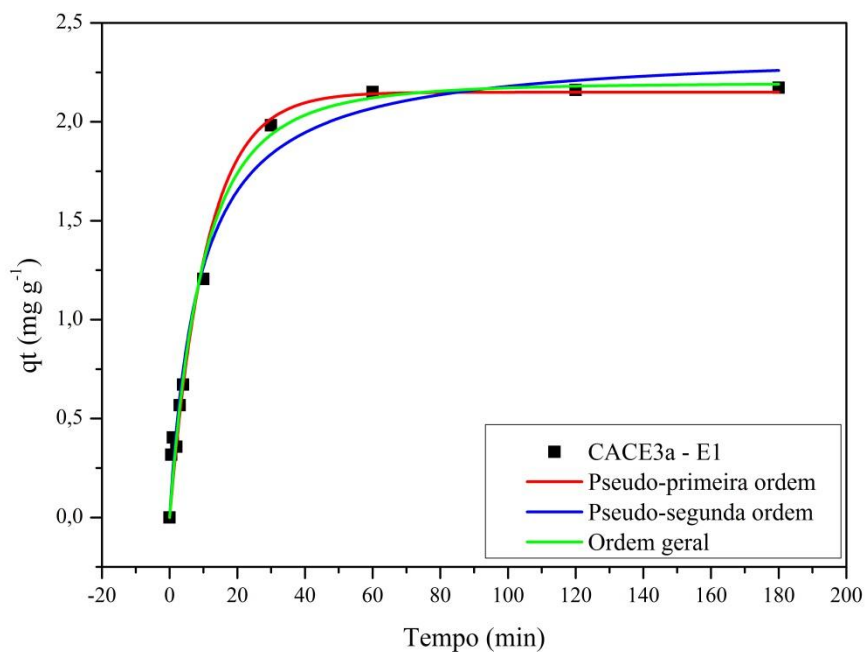
#### 4.3.2 Estudo cinético

Os estudos cinéticos de adsorção são essenciais, para se determinar o tempo de contato em que o equilíbrio de adsorção é atingido, sendo muito utilizados em estudos de adsorção de poluentes em água com carvões ativados à base de biomassa como adsorventes. (CHOWDHURY et al., 2013; FALLOU et al., 2016). Neste trabalho, o estudo cinético foi realizado para se testar a adsorção dos interferentes endócrinos, nas diversas amostras de carvão ativado.

Utilizou-se uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> em razão da presença desses hormônios, no meio ambiente, ser na ordem de nanogramas por litro, sendo assim esse valor foi super estimado para facilitar a parte experimental e, também, para ser possível a detecção e quantificação por cromatografia em fase líquida. (CAI et al., 2013; ROVANI et al., 2014).

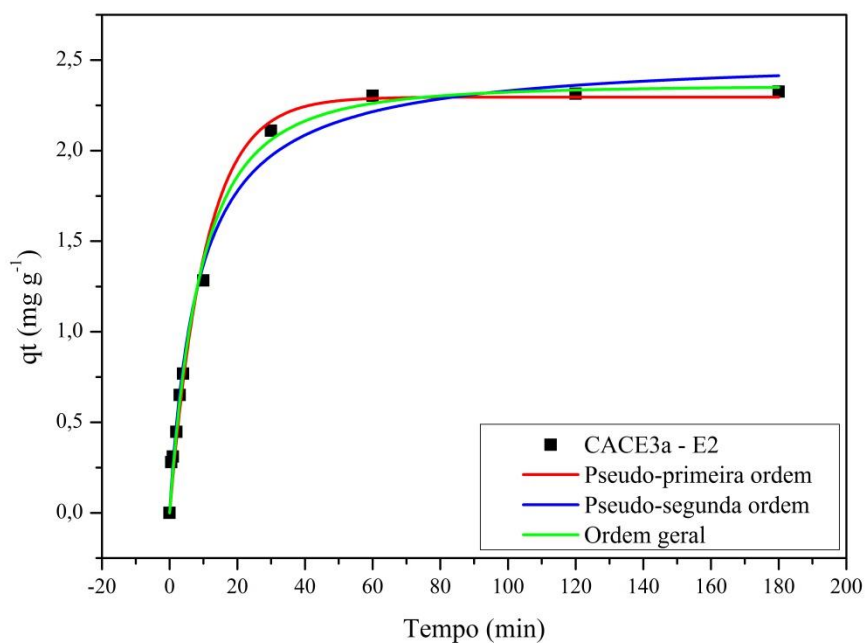
Para descrever o mecanismo de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2, nas amostras de carvão ativado, foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), ordem geral (BAZZO et al., 2016) e difusão intra-partícula (WEBER, W. J.; MORRIS, 1963)

Nas figuras 28, 29 e 30, é possível visualizar as curvas de cinética de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 com a amostra CACE3<sub>a</sub>. As demais curvas são apresentadas no Apêndice 4.



**Figura 28.** Curva de cinética de adsorção do hormônio estrona (E1) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg.

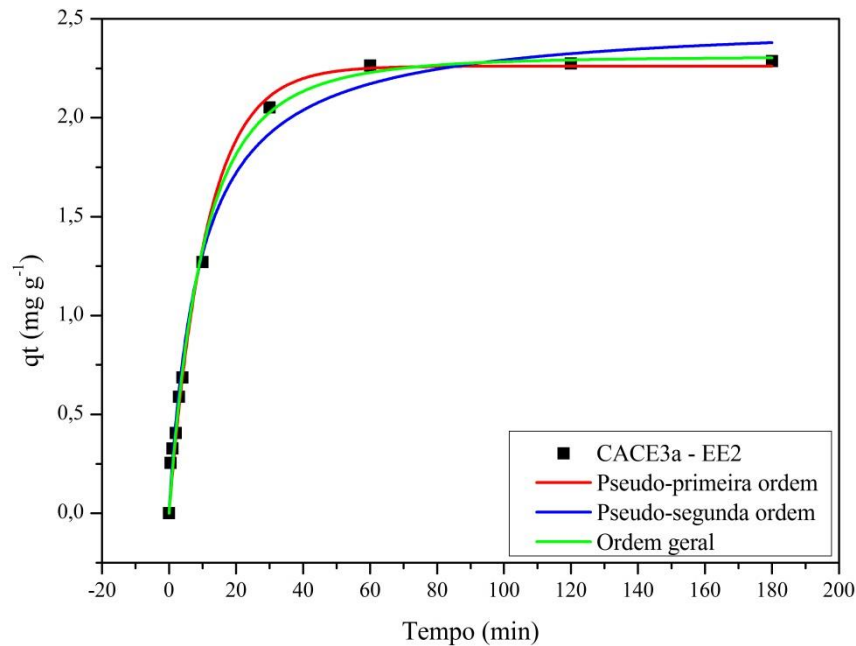
Fonte: Autora, 2016.



**Figura 29.** Curva de cinética de adsorção do hormônio 17β-estradiol (E2) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg.

Fonte: Autora, 2016.





**Figura 30.** Curva de cinética de adsorção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) a 25 °C com a amostra CACE3a. Condições: pH 8 e massa de adsorvente de 20,0 mg.

Fonte: Autora, 2016.

As tabelas 22 - 28 mostram os valores dos parâmetros cinéticos dos modelos testados. Observa-se que o modelo cinético de ordem geral apresentou melhor ajuste para a maioria das amostras: para os carvões CACE3<sub>a</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2), CACE5<sub>a</sub> (adsorvato E1 e E2), CACE6<sub>a</sub> (adsorvato E1 e E2), CACE7<sub>a</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2), CACE4<sub>c</sub> (adsorvato E2), CACE7<sub>c</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2) e CAC (adsorvato E1, E2 e EE2). O modelo de primeira ordem melhor se ajustou para a adsorção do hormônio EE2 nos carvões CACE5<sub>a</sub>, CACE6<sub>a</sub> e CACE4<sub>c</sub> e o modelo de segunda ordem para o hormônio E1 no carvão CACE4<sub>c</sub>. A verificação do melhor ajuste foi realizada a partir dos menores valores da função erro ( $F_{error}$ ) e maiores valores de  $R^2$ . Tendo em vista que o  $R^2$  está relacionado às diferenças de cada ponto individual em relação curva ajustada e  $F_{error}$  avalia as diferenças de cada ponto ajustado pelo modelo em relação a cada ponto medido experimentalmente. (ROYER et al., 2009).

**Tabela 22.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE3<sub>a</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,092	0,095	0,089
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,149	2,295	2,260
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,198	0,218	0,203
$R^2$	0,984	0,991	0,993
$F_{\text{error}}$	0,279	0,089	0,078
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,048	0,047	0,044
$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	2,369	2,527	2,499
$h_0 \text{ (mg.g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,272	0,299	0,275
$R^2$	0,983	0,991	0,991
$F_{\text{error}}$	0,244	0,087	0,088
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	1,742	0,076	0,076
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,369	2,360	2,308
$n$	1,062	1,406	1,310
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	4,356	0,254	0,228
$R^2$	0,984	0,992	0,994
$F_{\text{error}}$	0,244	0,078	0,072
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}^a$	0,364	0,395	0,386

Observação: o índice a primeiro estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 23.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE5<sub>a</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,039	0,037	0,033
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,539	2,639	2,583
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,099	0,098	0,086
$R^2$	0,998	0,992	0,992
$F_{\text{error}}$	0,051	0,098	0,089
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,015	0,013	0,012
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,978	3,114	3,067
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,131	0,127	0,113
$R^2$	0,995	0,983	0,991
$F_{\text{error}}$	0,073	0,140	0,097
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	0,035	0,040	0,029
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,582	2,612	2,645
$n$	1,158	0,838	1,194
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,107	0,089	0,093
$R^2$	0,998	0,992	0,992
$F_{\text{error}}$	0,050	0,096	0,092
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}$	0,315 <sup>a</sup>	0,376 <sup>b</sup>	0,334 <sup>b</sup>

Observação: o índice a primeiro estágio, índice b segundo estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 24.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE6<sub>a</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,017	0,015	0,015
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,223	2,217	2,104
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,0382	0,034	0,032
$R^2$	0,997	0,996	0,997
$F_{\text{error}}$	0,045	0,046	0,039
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,005	0,004	0,004
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,973	3,045	2,861
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,044	0,038	0,037
$R^2$	0,994	0,994	0,997
$F_{\text{error}}$	0,061	0,061	0,042
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	0,021	0,019	0,014
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,082	2,035	2,148
$n$	0,658	0,621	1,070
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,034	0,029	0,033
$R^2$	0,998	0,998	0,997
$F_{\text{error}}$	0,037	0,033	0,042
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}^a$	0,219	0,215	0,191

Observação: o índice a segundo estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 25.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE7<sub>a</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,099	0,098	0,092
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,497	2,532	2,524
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,248	0,248	0,233
$R^2$	0,995	0,991	0,993
$F_{\text{error}}$	0,070	0,098	0,088
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,044	0,043	0,040
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,753	2,789	2,789
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,333	0,337	0,315
$R^2$	0,993	0,992	0,992
$F_{\text{error}}$	0,084	0,093	0,092
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	0,081	0,073	0,073
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,549	2,611	2,589
$n$	1,316	1,429	1,359
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,277	0,289	0,265
$R^2$	0,997	0,994	0,995
$F_{\text{error}}$	0,056	0,082	0,075
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}^a$	0,436	0,429	0,428

Observação: o índice a primeiro estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 26.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE4<sub>c</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,073	0,062	0,056
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,387	2,400	2,304
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,174	0,149	0,127
$R^2$	0,988	0,995	0,995
$F_{\text{error}}$	0,107	0,071	0,068
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,034	0,028	0,026
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,663	2,709	2,616
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,241	0,202	0,175
$R^2$	0,994	0,995	0,990
$F_{\text{error}}$	0,073	0,068	0,095
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	0,043	0,049	0,053
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,571	2,486	2,324
$n$	1,749	1,395	1,116
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,227	0,174	0,136
$R^2$	0,994	0,997	0,995
$F_{\text{error}}$	0,075	0,055	0,069
<b>Difusão intra-partícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}^a$	0,369	0,367	0,345

Observação: o índice a primeiro estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 27.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra CACE7<sub>c</sub>.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,048	0,043	0,041
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,498	2,446	2,481
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,053	0,106	0,102
$R^2$	0,997	0,997	0,995
$F_{\text{error}}$	0,204	0,051	0,071
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,019	0,017	0,015
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,886	2,850	2,910
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,158	0,140	0,132
$R^2$	0,996	0,995	0,985
$F_{\text{error}}$	0,064	0,068	0,129
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	0,039	0,037	0,044
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,573	2,501	2,460
$n$	1,291	1,229	0,855
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,134	0,117	0,094
$R^2$	0,998	0,998	0,996
$F_{\text{error}}$	0,040	0,045	0,064
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}$	0,325 <sup>a</sup>	0,392 <sup>b</sup>	0,364 <sup>b</sup>

Observação: o índice a primeiro estágio, índice b segundo estágio.

Fonte: Autora, 2016.

**Tabela 28.** Parâmetros cinéticos para a remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, utilizando a amostra de carvão ativado comercial.

Modelo	E1	E2	EE2
<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
$k_f \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,029	0,026	0,026
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,433	2,463	2,500
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,072	0,065	0,067
$R^2$	0,981	0,978	0,965
$F_{\text{error}}$	0,129	0,065	0,173
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
$k_s \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,012	0,010	0,011
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2,886	2,956	2,963
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,099	0,088	0,094
$R^2$	0,992	0,988	0,978
$F_{\text{error}}$	0,085	0,100	0,136
<b>Ordem geral</b>			
$k_n \text{ [h}^{-1} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}^{n-1}\text{]}$	1,72E-23	1,25E-27	1,84E-31
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	14,44	16,69	18,00
$n$	18,90	21,28	23,82
$h_0 \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	0,058	0,128	0,145
$R^2$	0,996	0,994	0,987
$F_{\text{error}}$	0,058	0,073	0,103
<b>Difusão intrapartícula</b>			
$k_{id} \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-0,5}\text{)}^a$	0,227	0,222	0,222

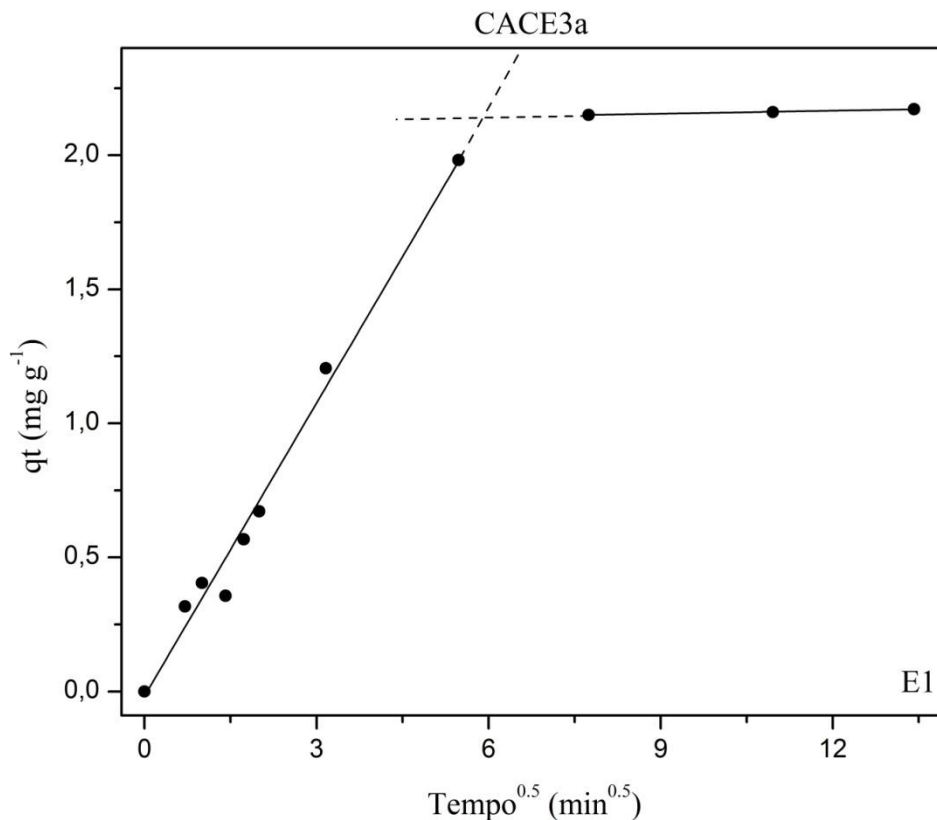
Observação: o índice a primeiro estágio.

Fonte: Autora, 2016.



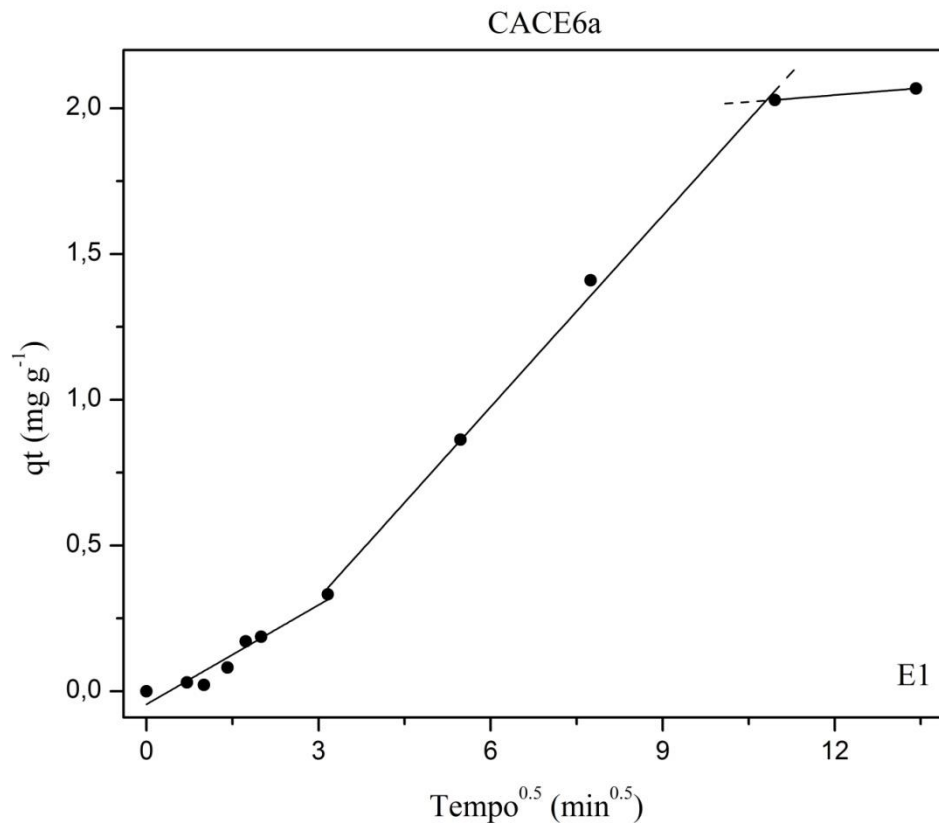
A fim de avaliar a influência da resistência de transferência de massa no processo de adsorção dos hormônios com as amostras de CA, utilizou-se o modelo de difusão intrapartícula. Com esse modelo foi possível verificar através das retas do gráfico ( $q_t t^{1/2}$ ) quantas etapas ocorreram no processo de adsorção e qual a etapa determinante. (ROYER et al., 2009).

Para a maioria das amostras, o processo de adsorção ocorreu em duas etapas conforme exemplo apresentado na figura 31. Os demais modelos são apresentados no apêndice 5.



**Figura 31.** Modelo de difusão intrapartícula do hormônio E1 (amostra CACE3a).

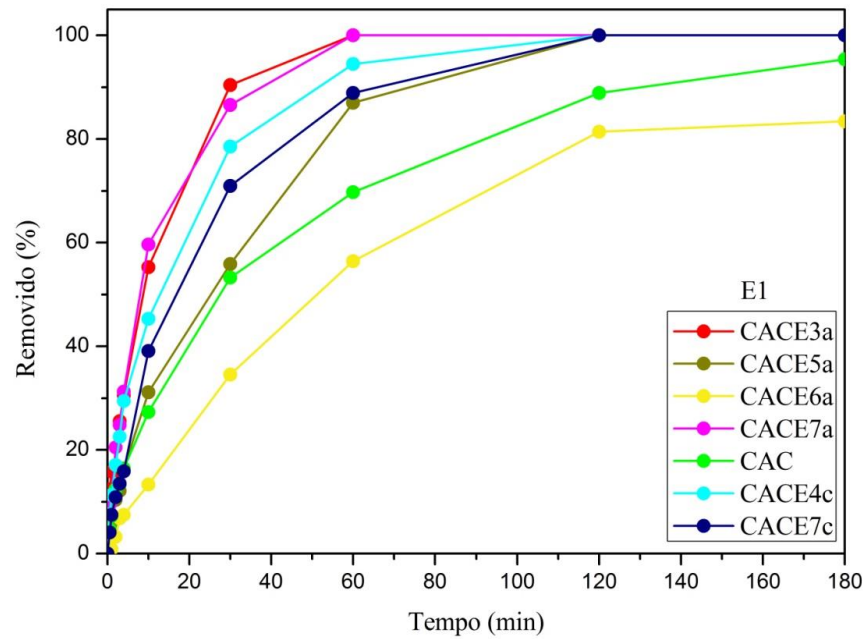
As amostras CACE6a (hormônios E1, E2 e EE2), CACE5a (hormônios E2 e EE2) e CACE7c (hormônios E2 e EE2) apresentaram o processo de adsorção em três etapas, de acordo com o exemplo apresentado na figura 32. Os demais modelos são apresentados no apêndice 5.



**Figura 32.** Modelo de difusão intrapartícula do hormônio E1 (amostra CACE6a).

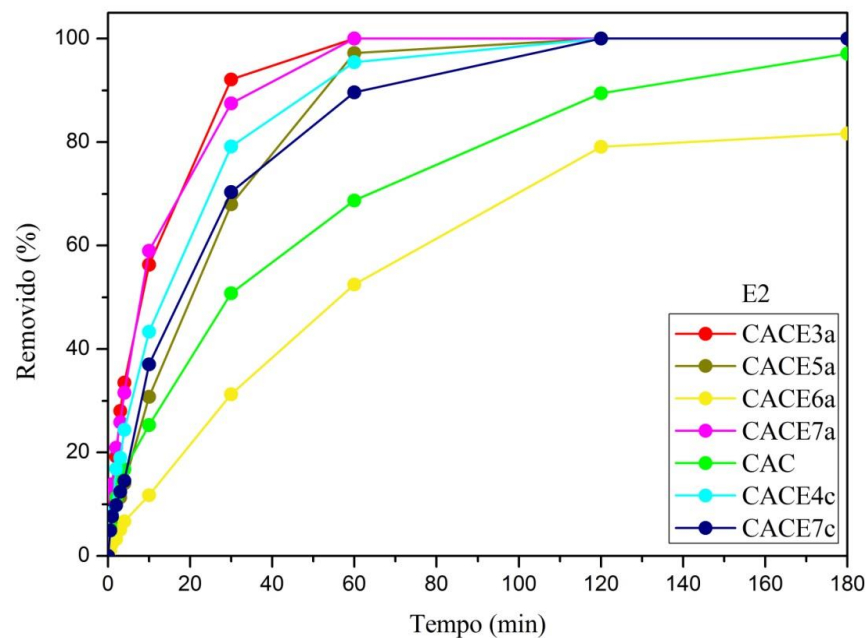
A primeira etapa é a adsorção simultânea ou adsorção na superfície externa, a segunda é a difusão das moléculas dos hormônios no interior dos poros e a terceira é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade, devido a baixa concentração dos hormônios em solução e menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. (SUN; YANG, 2003)

Ainda analisando os dados cinéticos (tabelas 22 - 28), é possível observar que os carvões com as melhores taxas iniciais de adsorção ( $h_0$ ), foram os das amostras CACE7<sub>a</sub> e CACE3<sub>a</sub>, como apresentado nos gráficos de porcentagem de remoção (figuras 33 - 35).



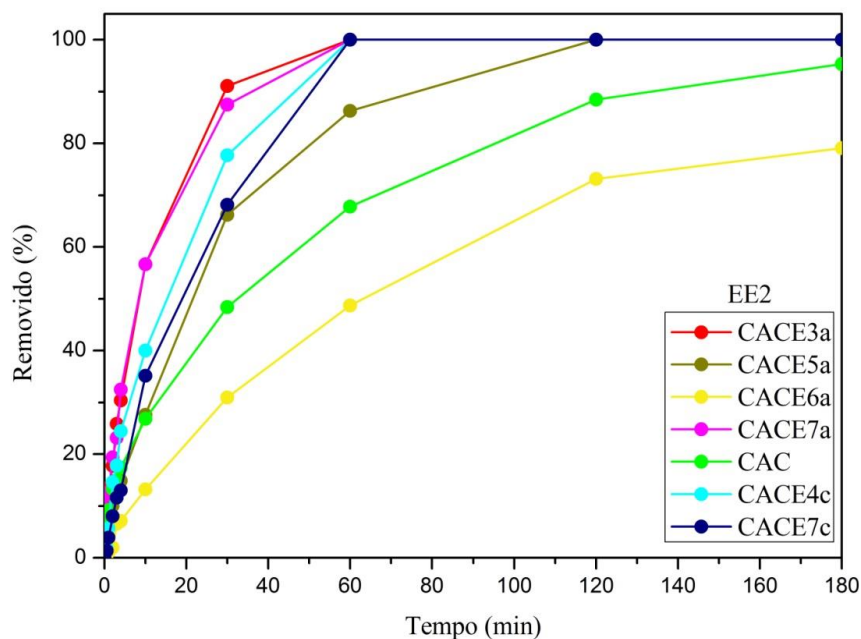
**Figura 33.** Porcentagem de remoção do hormônio E1 pelas amostras CACE3<sub>a</sub> (Carvão 3a), CACE5<sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6<sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7<sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial (CAC).

Fonte: Autora, 2016.



**Figura 34.** Porcentagem de remoção do hormônio E2 pelas amostras CACE3<sub>a</sub> (Carvão 3a), CACE5<sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6<sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7<sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial (CAC).

Fonte: Autora, 2016.



**Figura 35.** Porcentagem de remoção do hormônio EE2 pelas amostras CACE3<sub>a</sub> (Carvão 3a), CACE5<sub>a</sub> (Carvão 5a), CACE6<sub>a</sub> (Carvão 6a), CACE7<sub>a</sub> (Carvão 7a) e Carvão Comercial (CAC).

Fonte: Autora, 2016.

Verificou-se que, para todas as amostras, a cinética de adsorção foi mais rápida inicialmente, o que pode ser em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa das amostras de carvão ativado, seguida por uma adsorção lenta, a qual pode ocorrer na superfície interna das amostras. (WENG; LIN; TZENG, 2009).

Para o hormônio E1 (figura 33), foi possível observar que, para todos os carvões, com exceção do carvão CACE6<sub>a</sub>, ocorreu uma remoção de aproximadamente 30% nos dez minutos iniciais. A partir desse tempo, é possível observar que os carvões CACE3<sub>a</sub> e CACE7<sub>a</sub> destacaram-se dos demais, atingindo uma porcentagem de 100% de remoção a partir dos 60 minutos. Ambos os carvões são os que apresentaram as maiores áreas superficiais específicas. Já o carvão CACE6<sub>a</sub>, apresentou a menor capacidade de adsorção, o que já era esperado, devido à sua área superficial específica também ser baixa. Com relação ao carvão ativado comercial, as amostras CACE5<sub>a</sub>, CACE4<sub>c</sub> e CACE7<sub>c</sub> atingiram o equilíbrio em 120 minutos e uma porcentagem de remoção de 100%. O carvão ativado comercial apresentou uma capacidade de adsorção em porcentagem removida menor que todas as amostras, com exceção da amostra CACE6<sub>a</sub>.

Já para o hormônio E2 (figura 34) foi possível observar que os carvões CACE3<sub>a</sub> e CACE7<sub>a</sub>, logo nos primeiros minutos de adsorção, demonstraram uma capacidade de adsorção muito melhor do que as outras amostras. O carvão CACE5<sub>a</sub> apresentou melhora significativa para esse hormônio em relação ao E1, levando em consideração a porcentagem de remoção. O carvão ativado comercial apresentou o mesmo comportamento que o hormônio E1, com leve aumento na porcentagem máxima de remoção, de 95% para 97%. Semelhantemente ao hormônio anterior, o carvão CACE6<sub>a</sub> foi o que mostrou a mais baixa capacidade de adsorção.

Para o hormônio EE2 (figura 35) as amostras CACE3<sub>a</sub> e CACE7<sub>a</sub> apresentaram taxa de remoção de 100 % em 60 min, igual aos outros dois hormônios. Para esse hormônio, também as amostras CACE4<sub>c</sub> e CACE7<sub>c</sub> tiveram taxa de remoção de 100% em 60 min. O carvão ativado comercial apresentou a mesma porcentagem máxima de remoção do hormônio E1 (95%). Semelhantemente aos dois hormônios anteriores, o carvão CACE6<sub>a</sub> foi o que demonstrou a mais baixa capacidade de adsorção.

O comportamento das amostras de carvões, no processo de adsorção, deve ser diretamente proporcional à área superficial específica. As amostras com as maiores áreas (CACE3<sub>a</sub> e CACE7<sub>a</sub>)  $\approx 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e maiores volumes de poros,  $\approx 1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  apresentaram uma remoção completa dos hormônios. A amostra CACE6<sub>a</sub>, com a menor área,  $\approx 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mostrou as menores porcentagens de remoção. É possível fazer essa verificação com os dados da tabela 29, com o tempo de adsorção de 30 min.

**Tabela 29.** Porcentagem de remoção de E1, E2 e EE2 em 30 min e as respectivas ASEs das amostras.

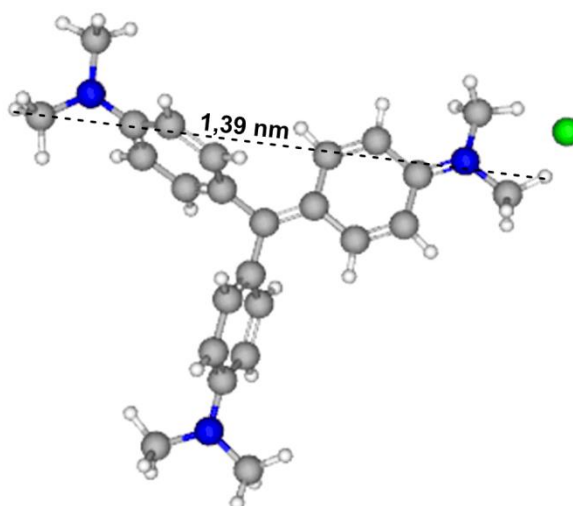
Amostra	ASE ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	% remoção E1	% remoção E2	% remoção EE2
CACE6 <sub>a</sub>	528,6	34,6	31,3	30,9
CAC	595,2	53,2	50,8	48,4
CACE5 <sub>a</sub>	700,6	55,8	67,9	66,2
CACE7 <sub>c</sub>	950,4	70,9	70,3	68,1
CACE4 <sub>c</sub>	1254,0	78,5	79,2	77,7
CACE7 <sub>a</sub>	1477,2	86,6	87,6	87,5
CACE3 <sub>a</sub>	1524,8	90,4	92,1	91,1

Fonte: Autora, 2016.

## 5.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Para verificar a capacidade de adsorção dos carvões, escolheu-se a amostra com a melhor taxa de remoção dos hormônios (CACE3<sub>a</sub>) e fez-se um estudo de equilíbrio.

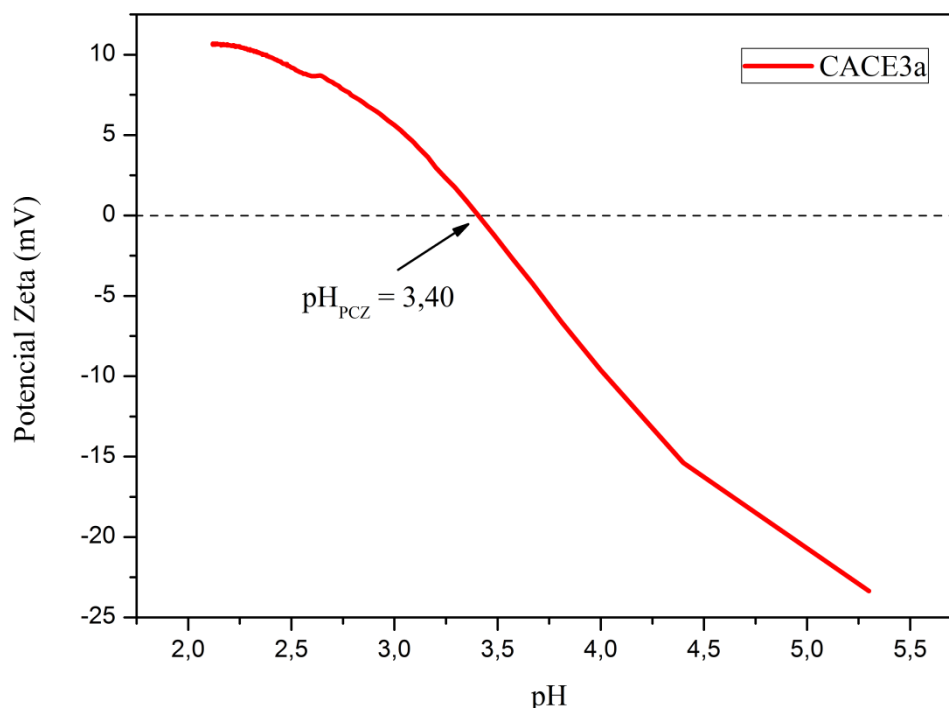
Para esse estudo, foi escolhido o corante catiônico cristal violeta (CV) (figura 36), por ter uma estrutura e tamanho semelhantes aos hormônios testados nesse trabalho, e, também, por ser muito utilizado industrialmente. Esse corante é amplamente aplicado no tingimento de algodão, nylon, couro, seda, papel, plástico, fertilizantes, detergentes e, também, na medicina veterinária, como medicamento dermatológico. Esse corante é cancerígeno e não biodegradável, podendo persistir, quando lançado ao meio ambiente. (DEPCI et al., 2012; KARPAGAM; VENKATESWARAN, 2015; UMPIERRES et al., 2016).



**Figura 36.** Estrutura do corante CV desenhada e com as dimensões calculadas com o software MarvinSketch e Marvin Space versão 16.6.20 respectivamente.

Fonte: Autora, 2016.

Tratando-se de adsorção de corantes, o pH da solução é um fator muito importante. De acordo com o potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), já determinado para esse material (vide figura 37), em valores de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o material tem um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, já para valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  o material tem cargas superficiais negativas.

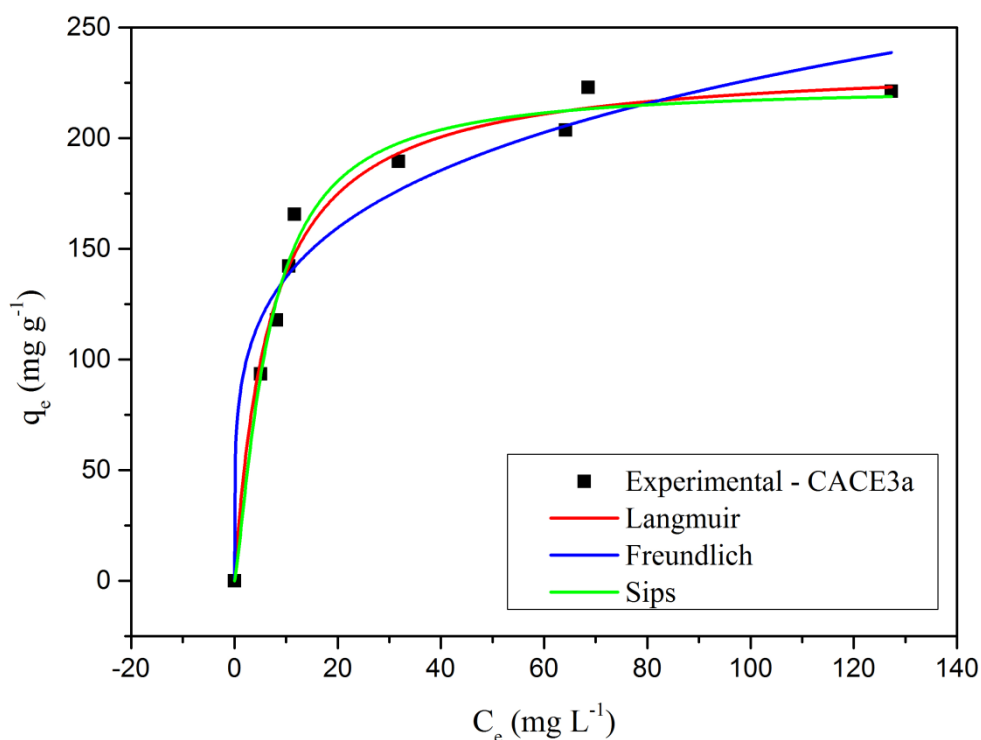


**Figura 37.** Potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para a amostra CACE3a.

Fonte: Autora, 2016.

O CV por ser um corante catiônico, a sua adsorção, na amostra, é favorecida, quando o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , devido à presença de grupos funcionais como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{COO}^-$  no adsorvente. Para corantes aniônicos, o contrário é válido, a adsorção é favorecida quando o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , e a superfície torna-se carregada positivamente. À medida que o pH da solução do corante aumenta, ocorrem sucessivas desprotonações dos grupos carregados, positivamente, na superfície da amostra de carvão ativado, aumentando a densidade de carga negativa na superfície da amostra. Em consequência, ocorre atração eletrostática entre locais carregados negativamente do adsorvente com as moléculas carregadas positivamente do corante ( $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ , sendo assim o pH que mostrou melhores resultados de adsorção do CV foi o pH 8 (DEPCI et al., 2012; SALLEH et al., 2011).

Os modelos de isoterma testados neste trabalho, Langmuir (equação 10), Freundlich (equação 11) e Sips (equação 12), podem ser visualizados na figura 38.



**Figura 38.** Isotermas de adsorção para a remoção do CV na temperatura de 25 °C e tempo de contato de  $\approx 24$  h.

Fonte: Autora, 2016.

Dentre os três modelos de isotermas testados, o modelo de Langmuir foi o que mais bem se ajustou aos dados experimentais (tabela 30), com base no valor de  $F_{error}$ . Sugerindo uma superfície homogênea nas amostras e formação de uma monocamada dos hormônios sobre a superfície do adsorvente. (ZHANG; OU, 2013).

**Tabela 30.** Parâmetros de isoterma de adsorção para o corante CV, utilizando carvão ativado como adsorvente. Condições: temperatura 25 °C; massa: 20 mg; pH 8.

Isoterma	Amostra CACE3a
<b>Langmuir</b>	
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	235,2
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,1445
$R^2_{ajust}$	0,9827
$F_{error}$	9,509



Freundlich	
$K_F \text{ (mg g}^{-1} \text{ (mg L}^{-1})^{-1/n_F})$	83,02
$n_F$	4,59
$R^2_{ajust}$	0,9434
$F_{error}$	17,20
Sips	
$Q_{max} \text{ (mg g}^{-1})$	223,5
$K_g \text{ (L mg}^{-1})$	0,1512
$n_S$	0,7717
$R^2_{ajust}$	0,9826
$F_{error}$	9,522

Fonte: Autora, 2016.

Comparando-se o dado de  $Q_{max}$  obtido a partir da isoterma de Langmuir com dados da literatura, em que o modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou (tabela 31), é possível observar que o valor obtido nesse estudo, 235,2 mg g<sup>-1</sup>, foi superior.

**Tabela 31.** Valores da capacidade de adsorção ( $Q_{max}$ ) do corante CV em carvão ativado.

Matéria prima	Reagente ativante	Temperatura do estudo de equilíbrio(°C)	$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Autor
Linhito	ZnCl <sub>2</sub>	25	60,80	(DEPCI et al., 2012)
Fruta da <i>Prosopis Spicigera</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaHCO <sub>3</sub>	25	78,98	(KARPAGAM; VENKATESWARAN, 2015)
Flor do coqueiro	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	85,84	(SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURAAM, 2006)
Chapéu-de-napoleão	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	129,87	(BASERI; PALANISAMY; SIVA KUMAR, 2012)
Casca de amendoim	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	146,84	(ZHANG; OU, 2013)
Casca esgotada de acácia negra	ZnCl <sub>2</sub>	25	235,2	Esse trabalho

Fonte: Adaptação autora, 2016.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos através das técnicas aplicadas neste estudo, pode-se concluir que a casca esgotada de acácia negra apresenta potencial interessante para a produção de carvão ativado quimicamente, utilizando como reagente químico ativante  $\text{ZnCl}_2$ . Os melhores parâmetros para a produção do carvão ativado foram: proporção de biomassa:  $\text{ZnCl}_2$  (1:2), tempo de impregnação de 6:30 h, taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  ou  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , temperatura de carbonização de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os resultados mais satisfatórios foram obtidos pelo método BET onde os parâmetros citados resultaram em carvões com áreas superficiais de  $\approx 1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Em relação ao tamanho médio dos poros, os valores obtidos para os carvões foram menores que 2 nm sendo classificado como uma material microporoso.

Pelas imagens obtidas por MEV observou-se superfície irregular heterogênea nas amostras de carvão ativado, com aparecimento de poros (macroporos) após o processo de ativação. As características químicas da superfície obtidas por FTIR mostram a predominância de grupos O-H, C-O e C=C.

Com as análises de EPR foi possível observar padrões com relação a duas variáveis estudadas (taxa de aquecimento e temperatura de carbonização). Com relação aos valores do fator  $g$  de EPR, as amostras carbonizadas a taxa de aquecimento menor apresentaram valores menores, e as amostras carbonizadas a taxa maior de aquecimento apresentaram valores de  $g$  maiores. Os valores da largura de linha  $\Delta H_{pp}$  mostraram que maiores valores ( $<120\text{ G}$ ) são para as amostras com áreas superficiais específicas maiores que  $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Já para as amostras com largura de linha  $\approx 20\text{ G}$  a área superficial específica é menor que  $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Assim estabeleceu-se nesta tese correlações entre o parâmetro de largura de linha e o de área superficial específica.

Perante os testes de adsorção, as amostras com maiores áreas superficiais específicas mostraram remoção completa dos hormônios estrona (E1),  $17\beta$ -estradiol (E2) e  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) entre 50 - 60 min. Já para o carvão ativado comercial usado para comparação, a máxima remoção para E1 foi de 97 %, para o E2 96 % e para o EE2 94 % e somente ocorreu em aproximadamente 180 min. Observou-se que a área superficial específica das amostras mostrou grande influência na capacidade de adsorção dos hormônios. Três modelos cinéticos foram testados sendo que o modelo cinético de ordem geral apresentou melhor ajuste (menores valores da  $F_{\text{error}}$  e maiores valores de  $R^2$ ) para a maioria das amostras:

para os carvões CACE3<sub>a</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2), CACE5<sub>a</sub> (adsorvato E1 e E2), CACE6<sub>a</sub> (adsorvato E1 e E2), CACE7<sub>a</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2), CACE4<sub>c</sub> (adsorvato E2), CACE7<sub>c</sub> (adsorvato E1, E2 e EE2) e CAC (adsorvato E1, E2 e EE2). O modelo de primeira ordem melhor se ajustou para a adsorção do hormônio EE2 nos carvões CACE5<sub>a</sub>, CACE6<sub>a</sub> e CACE4<sub>c</sub> e o modelo de segunda ordem para o hormônio E1 no carvão CACE4<sub>c</sub>.

No estudo da capacidade de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou aos dados experimentais. Sugerindo superfície homogênea nas amostras e formação de monocamada dos hormônios sobre a superfície do adsorvente. O valor de  $Q_{max}$  obtido pelo modelo foi de 235,2 mg g<sup>-1</sup>, mostrando-se superior a dados da literatura

Sendo assim, o carvão ativado proveniente do resíduo de acácia negra pode ser uma forma eficaz para remover hormônios do meio ambiente, tanto pelo sua alta eficiência de adsorção como pela não geração substâncias tóxicas ou compostos farmacologicamente ativos durante o processo.

## 7. REFERÊNCIAS

- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1723–1732, jan. 1997.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. **Powder Technology**, v. 229, p. 237–245, out. 2012.
- AL-KHATEEB, L. A. et al. Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 916–924, 2014.
- ALMEIDA, G. A.; WEBER, R. R. Fármacos na Represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, p. 7–13, 2005.
- ALOTHMAN, Z. A. et al. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1148–1158, 2014.
- ALVES, C. et al. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, n. 5, p. 1005–1014, 2007.
- ASADULLAH, M. et al. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 437–443, 2010.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.
- BAÇAOU, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 425–432, 2001.
- BANDOSZ, T. J. (ED.). **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. 1. ed. New York: Elsevier, 2006.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: Taylor e Francis, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BÁRTÍKOVÁ, H.; PODLIPNÁ, R.; SKÁLOVÁ, L. Veterinary drugs in the environment and their toxicity to plants. **Chemosphere**, v. 144, p. 2290–2301, 2016.
- BASERI, J. R.; PALANISAMY, P. N.; SIVA KUMAR, P. Adsorption of basic dyes from synthetic textile effluent by activated carbon prepared from Thevetia peruviana. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 19, n. 5, p. 311–321, 2012.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1311–1316, abr. 2003.

BASU, P. Pyrolysis. In: **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. Second ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2013. p. 147–176.

BAZZO, A. et al. Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 34, p. 15873–15888, 2016.

BOGOCH, I. I. et al. Anticipating the international spread of Zika virus from Brazil. **The Lancet**, v. 387, n. 10016, p. 335–336, 2016.

BOYERA, S. J.; CLARKSONB, R. B. Electron paramagnetic resonance studies of an active carbon : the influence of preparation procedure on the oxygen response of the linewidth ". v. 82, p. 217–224, 1994.

CAI, K. et al. Removal of natural hormones in dairy farm wastewater using reactive and sorptive materials. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 1–9, 2013.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 92–103, 2011.

CEYHAN, A. A. et al. A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 170–175, nov. 2013a.

CEYHAN, A. A. et al. Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 378–383, nov. 2013b.

CHAN, J. M. et al. Acacia mearnsii industry overview: current status, key research and development issues. **Southern Forests**, v. 77, n. 1, p. 19–30, 2015.

CHIU, K. L.; NG, D. H. L. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 102–110, 2012.

CHOWDHURY, Z. Z. et al. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6523–6555, 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 86, n. 6, p. 1671–92, maio 2010.

CORRALES, R. C. N. R. et al. Structural evaluation of sugar cane bagasse steam pretreated in the presence of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 36, jan. 2012.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008.

COUTO, G. M. DO. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2009.

DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and Characterisation of Novel-Activated Carbon from Waste Biomass Pine Cone and Its Application in the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Adsorption. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 1, p. 1818, 6 dez. 2014.

DE FALCO, M.; FORTE, M.; LAFORGIA, V. Estrogenic and anti-androgenic endocrine disrupting chemicals and their impact on the male reproductive system. **Frontiers in Environmental Science**, v. 3, n. 3, p. 1–12, 2015.

DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N.; GYENGÉ, E. Effect of activated biochar porous structure on the capacitive deionization of NaCl and ZnCl<sub>2</sub> solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 217–228, abr. 2016.

DEPCI, T. et al. Adsorption of crystal violet from aqueous solution on activated carbon derived from Gölbası lignite. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 48, n. 1, p. 253–270, 2012.

DÍAZ-DÍEZ, M. A. et al. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. **Applied Surface Science**, v. 238, n. 1–4, p. 309–313, nov. 2004.

DÍAZ-TERÁN, J. et al. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 173–181, jun. 2003.

DOS REIS, G. S. et al. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 304–315, 2016.

DOS SANTOS, J. V. et al. <sup>13</sup>C NMR and EPR spectroscopic evaluation of oil shale mined soil recuperation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 320–326, 2013.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 77–85, mar. 2011.

FALLOU, H. et al. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths - Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 544–555, 2016.

FERNANDES, A. N. et al. Remoção dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol E 17 $\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como o material adsorvente. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1526–1533, 2011.

FERREIRA-LEITAO, V. et al. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste Biomass Valor**, v. 1, n. 1, p. 65–76, 2010.

FRANCIOSO, O. et al. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 994, n. 1–3, p. 155–162, maio 2011.

FREUNDLICH, H. M. F. Adsorption in solution. **Z. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FUERHACKER, M.; DÜRAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17 $\beta$ -estradiol on granular activated carbon (GAC). **Chemosphere**, v. 44, n. 7, p. 1573–1579, 2001.

FUKUHARA, T. et al. Adsorbability of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water onto activated carbon. **Water Research**, v. 40, n. 2, p. 241–248, 2006.

GEÇGEL, Ü.; KOCABIYIK, B.; ÜNER, O. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of *Catalpa bignonioides*. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 1–14, 2015.

GHAURI, M.; TAHIR, M.; ABBAS, T. Production of activated carbon from acacia arabica sawdust. **International Journal of Applied Research**, v. 1, n. I, p. 30–36, 2012.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GÖKÇE, C. E.; ARAYICI, S. Adsorption of 17 $\beta$ -estradiol and estrone by activated carbon derived from sewage sludge. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 6, p. 2503–2514, 2016.

GRASSI, M. et al. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: LOFRANO, G. (Ed.). **Emerging Compounds Removal from Wastewater**. Netherlands: Springer, 2012. p. 15–37.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. ed. London: Academic Press, 1982.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v. 26, p. 651–660, 2006.

HAMPL, R.; KUBÁTOVÁ, J.; STÁRKA, L. Steroids and endocrine disruptors—History, recent state of art and open questions. **The Journal of steroid biochemistry and molecular biology**, v. 155, p. 217–223, 2016.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/silvi/default.asp?t=2&z=t&o=29&u1=1&u3=1&u4=1&u2=1>>. Acesso em: 2 out. 2016.

INAGAKI, M. Pores in carbon materials - importance of their control. **New Carbon**

**Materials**, v. 24, n. 3, p. 193–222, 2009.

IRFAN, M. et al. FTIR and SEM analysis of thermo-chemical fractionated sugarcane bagasse. **Turkish Journal of Biochemistry**, v. 36, n. 4, p. 322–328, 2011.

JIMÉNEZ, B. Environmental effects of endocrine disruptors and current methodologies for assessing wildlife health effects. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 596–606, 1997.

KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 40, n. 1, p. 241–258, 2015.

KALYANI, P.; ANITHA, A. Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 10, p. 4034–4045, 2013.

KARPAGAM, N.; VENKATESWARAN, V. Kinetic and Equilibrium Studies of Crystal Violet, A Basic Dye Using Activated Prosopis Spicigera. v. 4, n. 4, p. 1166–1171, 2015.

KRZESIŃSKA, M. et al. Physical characteristics of carbon materials derived from pyrolysed vascular plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 166–176, 2006.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEE, T. et al. Activated Carbon Fiber - The Hybrid Of Carbon Fiber And Activated Carbon. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 36, p. 118–136, 2014.

LIMA, D. R. S. **Remoção De Fármacos E Desreguladores Endócrinos De Águas Naturais Por Clarificação Associada À Adsorção Em Carvão Ativado Em Pó**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

LIZ, M. V. DE. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub> e ZnO) e dos processos fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios Estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol**. [s.l.] Universidade Federal do Parana, 2013.

LIZ, M. V. DE; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Considerações sobre o preparo de amostras contendo micropoluentes estrogênicos. **Química nova**, v. 35, n. 6, p. 1213–1215, 2012.

LOPES, A. S. DA C. et al. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 528–538, 2015.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D.; MARTÍNEZ-VILCHEZ, F.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. **Carbon**, v. 18, n. 6, p. 413–418, 1980.

ŁOŚ, S. et al. Size effect in the characterization of microporous activated nanostructured carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, p. 21–25, 2010.



LU, X.; JARONIEC, M.; MADEY, R. Use of Adsorption Isotherms of Light Normal Alkanes for Characterizing Microporous Activated Carbons. **Langmuir**, v. 7, n. 23, p. 173–177, 1991.

MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; LIMA, E. C. Adsorption of a Textile Dye from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes. v. 17, p. 153–160, 2014.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 274–280, 2015.

MAILLER, R. et al. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 983–996, 2016.

MANGRICH, A. S. et al. Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MARINHO, B. A. et al. TiO<sub>2</sub> and ZnO mediated photocatalytic degradation of E2 and EE2 estrogens. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, p. 678–683, 2013.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MARTY, M. S.; CARNEY, E. W.; ROWLANDS, J. C. Endocrine disruption: Historical perspectives and its impact on the future of toxicology testing. **Toxicological Sciences**, v. 120, n. 93–108, 2011.

MCINTYRE, A. D.; PAPIC, M. M. Pyrolysis of municipal solid waste. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 52, p. 263–272, 1974.

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148–164, 2012.

MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 2, p. 463–473, 2010.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 15–25, jul. 2004.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 188–193, mar. 2010a.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Study of activated carbons by pyrolysis of cassava peel in the presence of chloride zinc. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 288–290, mar. 2010b.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 42–47, jan. 2011.

MURRAY, R. et al. International scientists' priorities for research on pharmaceuticals and

personal care products in the environment. **Integrated environmental assessment and management**, v. 10, n. 4, p. 576–587, 2014.

NABAIS, J. M. V. et al. Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 919–924, jan. 2013.

NAKAGAWA, Y.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, n. 1–3, p. 29–34, jun. 2007.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, 2010.

ONAL, Y. et al. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. **Journal of hazardous materials**, v. 142, n. 1–2, p. 138–43, 2 abr. 2007.

OZHAN, A. et al. Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl<sub>2</sub> activation and its effects on the adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2457–2467, 2014.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

PRADHAN, S. **Production and characterization of Activated Carbon produced from a suitable Industrial sludge**. [s.l.] National Institute of Technology Rourkela, 2011.

PROLA, L. D. T. et al. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 166–175, 2013.

RACHWAL, F. M. G. et al. Manejo dos resíduos da colheita de Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* DE WILD) e a sustentabilidade do sítio. **Ciencia Florestal**, v. 17, n. 2, p. 137–144, 2007.

RAHMAN, I. A.; SAAD, B. Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 8–14, 2003.

REIS FILHO, R. W.; DE ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1111–1118, 1992.

ROQUE, A. L. R. R. **Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas e efeitos no ambiente e na saúde humana**. [s.l.] Universidade Nova de Lisboa, 2009.

ROVANI, S. et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311–320, 2014.

ROYER, B. et al. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. **Journal of colloid and interface science**, v. 336, n. 2, p. 398–405, 2009.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–72, 15 jul. 2010.

SAHA, B.; KAROUNOU, E.; STREAT, M. Removal of 17b-oestradiol and 17a-ethinyl oestradiol from water by activated carbons and hypercrosslinked polymeric phases. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 8, p. 531–544, 2010.

SAHIRA, J. et al. Effects of Activating Agents on the Activated Carbons Prepared from Lapsi Seed Stone. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, n. 5, p. 19–24, 2013.

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21–24, maio 2012.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, out. 2011.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. Performance of new mesoporous carbon sorbent prepared from grape industrial processing wastes for malachite green and congo red removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 27–38, 2015.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84–93, 2015.

SCHETTINO JUNIOR, M. Â. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH** Miguel Angelo Schettino Junior Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para adsorção de antibiótico - Amoxicilina**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 800–8, 25 ago. 2006.

SHENG, C. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2316–2324, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 7ed. ed. Rio de Janeiro: ABDR, 2007.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SOLAK, S. et al. A comparative study of removal of endocrine disrupting compounds (EDCs)

from treated wastewater using highly crosslinked polymeric adsorbents and activated carbon. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 6, p. 819–824, 2014.

SUBRAMANIAN, V. et al. Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 20, p. 7527–7531, 2007.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1535–1544, 2003.

TAPIA-OROZCO, N. et al. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3122–3142, 2016.

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 116–122, set. 2012.

TIMUR, S. et al. Preparation of activated carbons from Oreganum stalks by chemical activation. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2636–2641, 2006.

TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 3, p. 335–340, 2011.

TONUCCI, M. C.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F. DE. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 111–121, 2015.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. DA. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (himenaea courbaril l.). **Scientia Agraria**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2001.

UMPIERRES, C. S. et al. Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. **Environmental Technology**, v. 8, p. 1–13, 2016.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ALVES, G. C. Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do rio de janeiro. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, n. 4, p. 361–365, 1998.

VISWANATHAN, B.; NEEL, P. I.; VARADARAJAN, T. K. Development of Carbon Materials for Energy and Environmental Applications. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, n. 3, p. 164–183, 2009.

VUKČEVIĆ, M. M. et al. Production of activated carbon derived from waste hemp (Cannabis sativa) fibers and its performance in pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 156–165, 2015.

WATANABE, A. et al. Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 7, p. 981–990, 2005.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Sci Technology**, v. 21, p. 1040–1050, 1987.

WEIL, J.; BOLTON, J. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 417–424, 2009.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545–551, 2002.

ZHANG, J. X.; OU, L. L. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of crystal violet by activated carbon from peanut shells. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 4, p. 737–744, 2013.

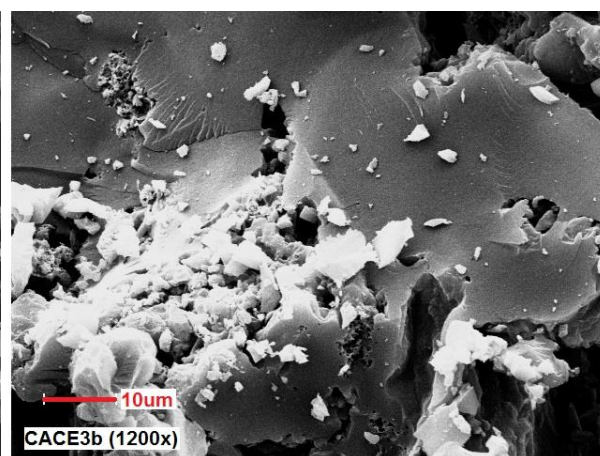
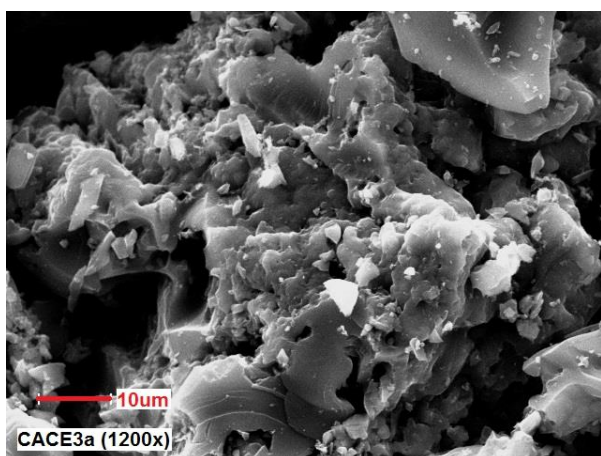
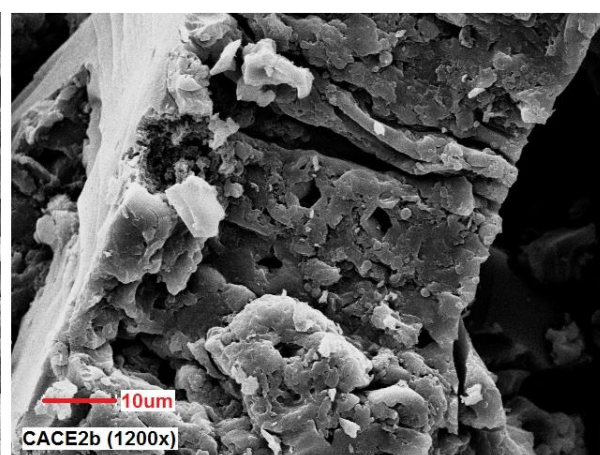
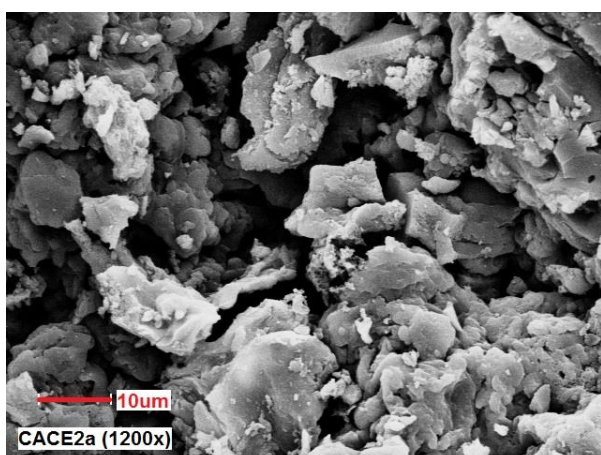
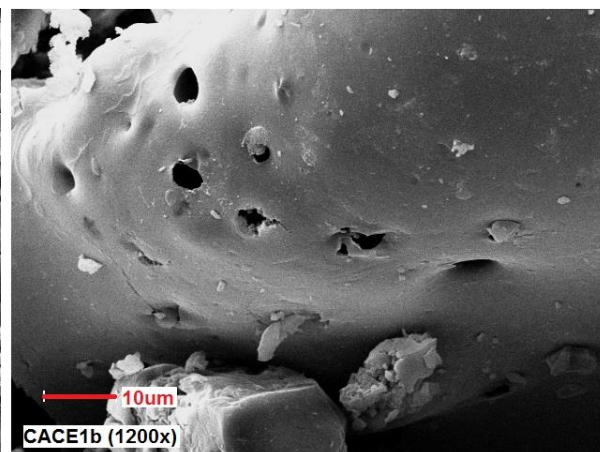
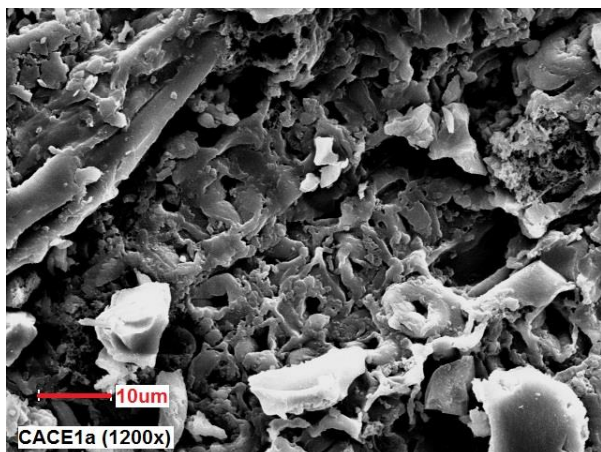
ZHANG, X. et al. Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue. **Journal of Environmental Sciences**, v. 33, p. 97–105, 2015.

ZHANG, Z. et al. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2569–2576, fev. 2010.

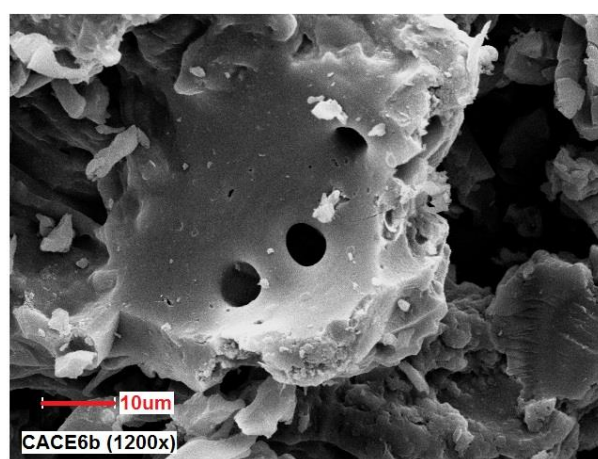
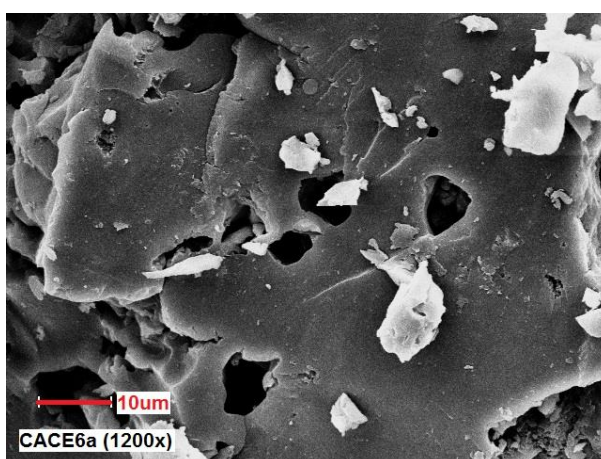
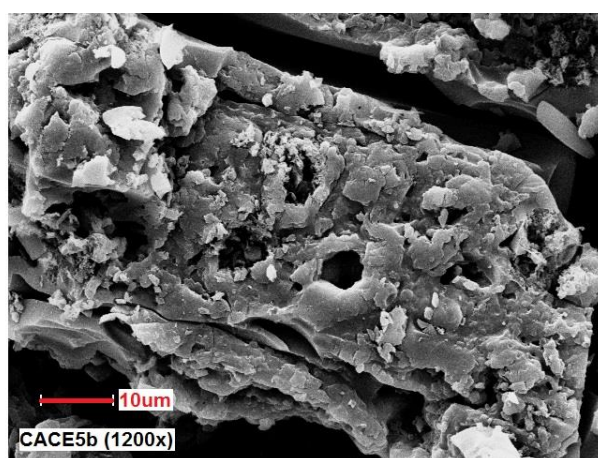
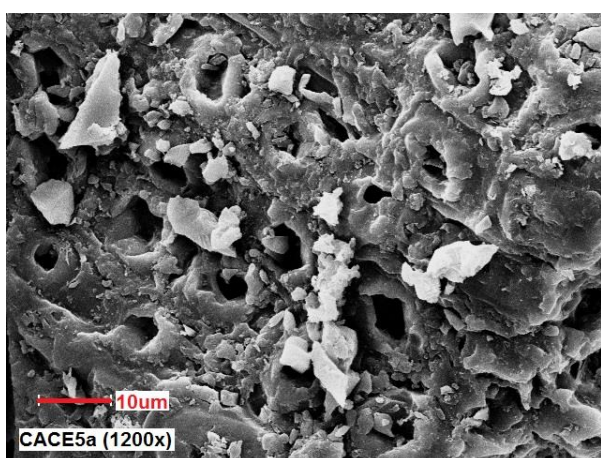
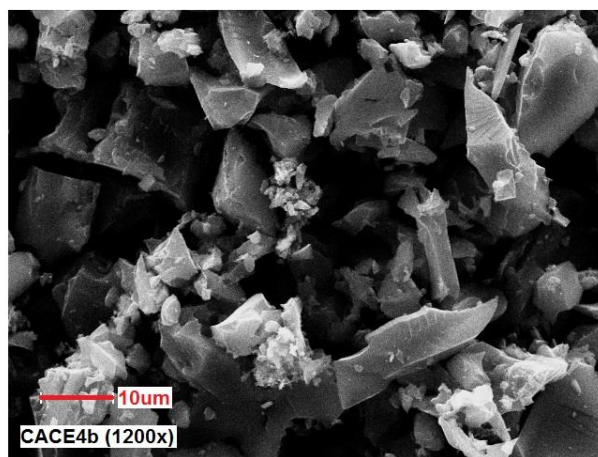
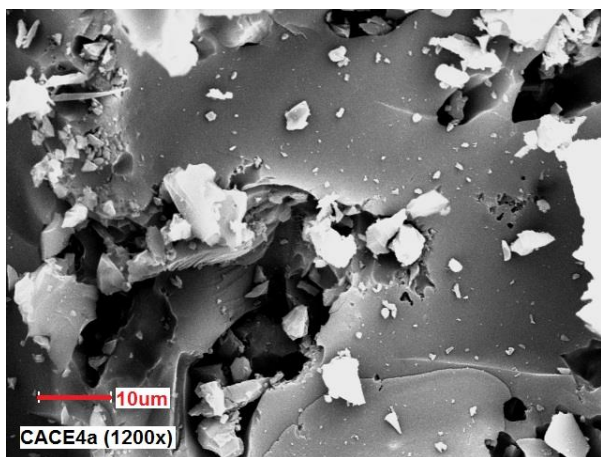
ZHU, Z. et al. Preparation and characterization of polymer-based spherical activated carbons. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 26, n. 5, p. 645–651, 2008.

## APÊNDICE 1

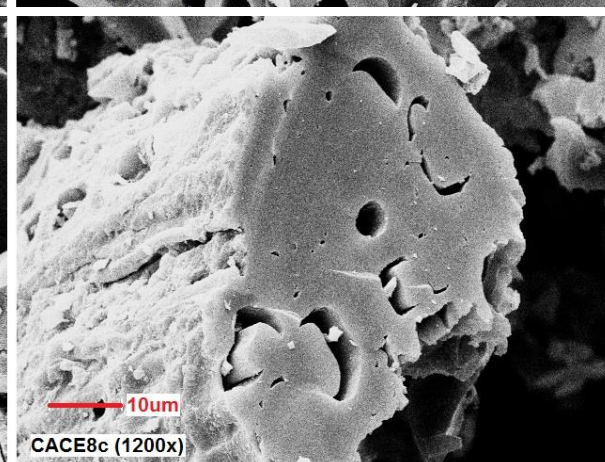
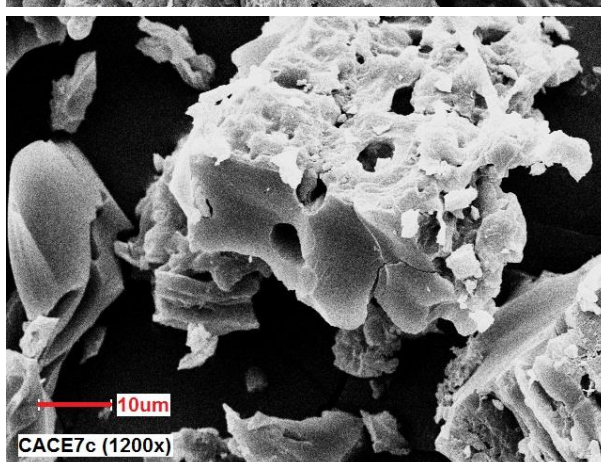
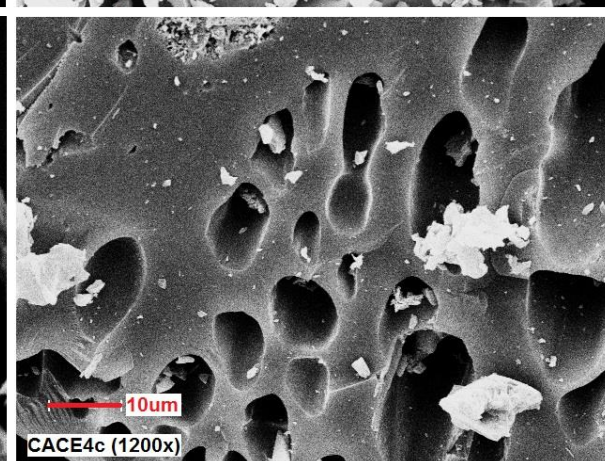
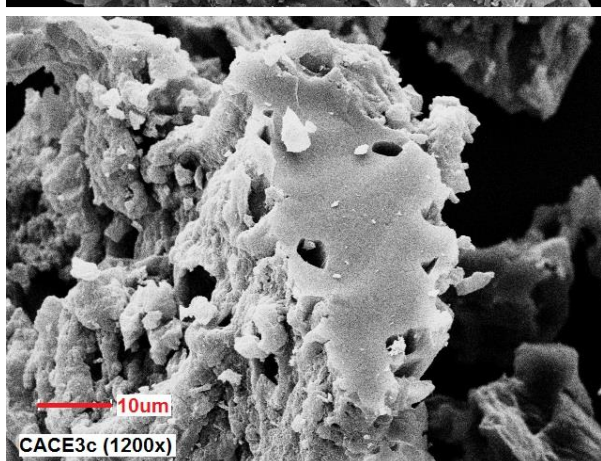
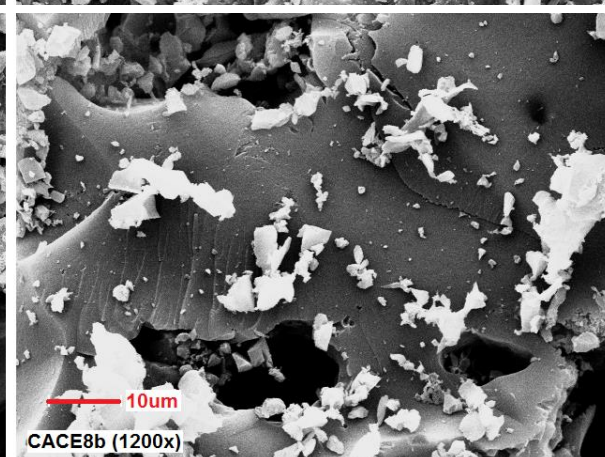
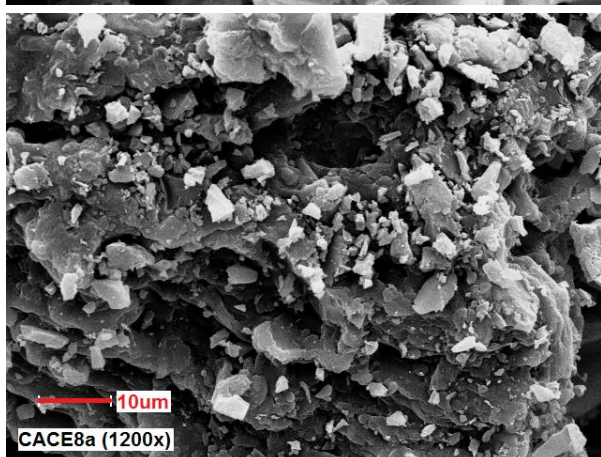
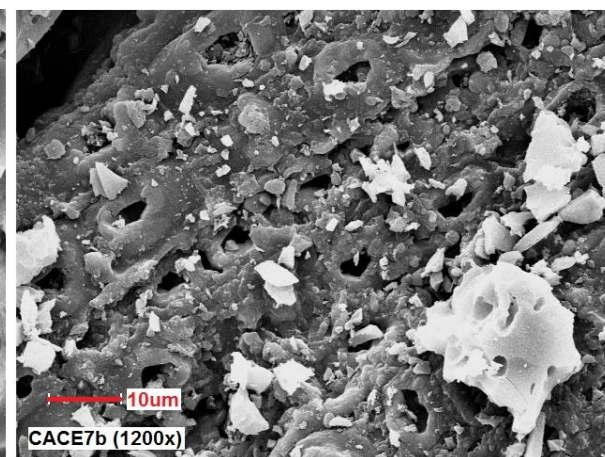
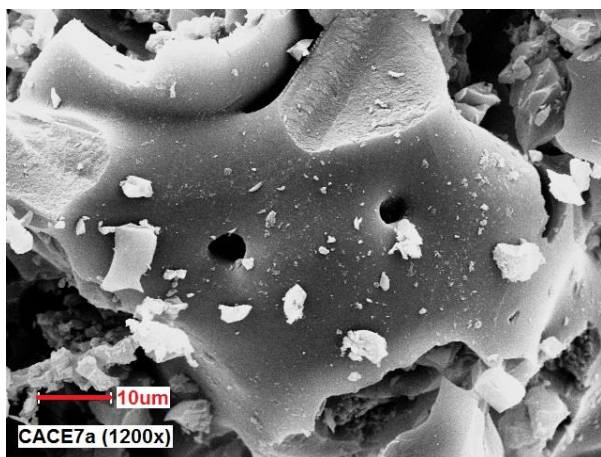
Resultados das análise de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1200 x.







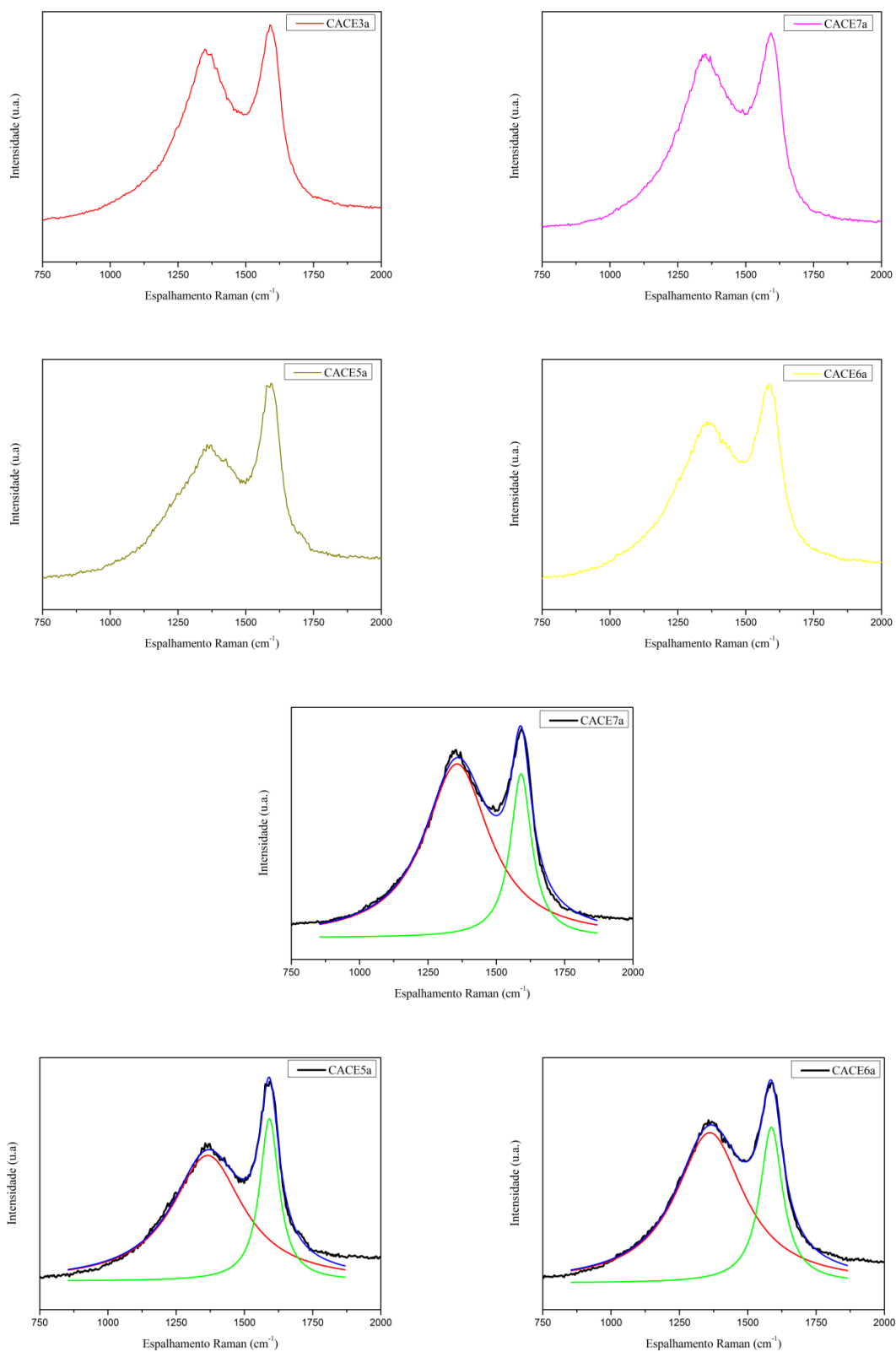






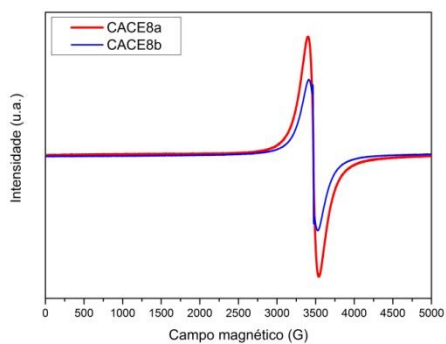
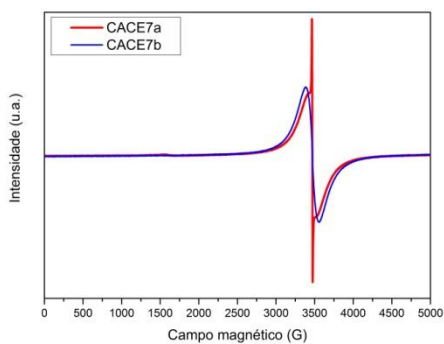
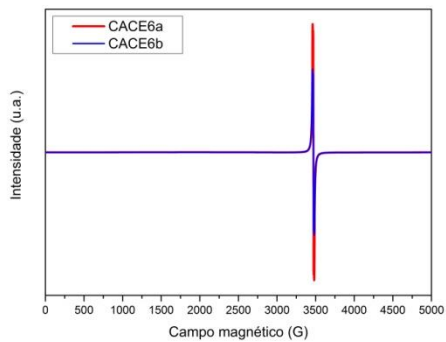
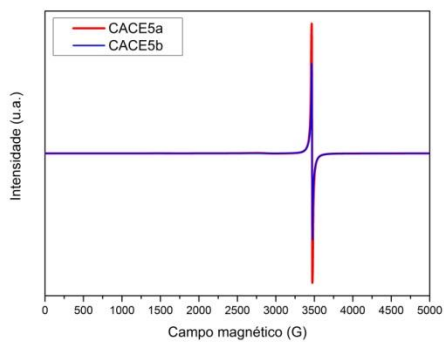
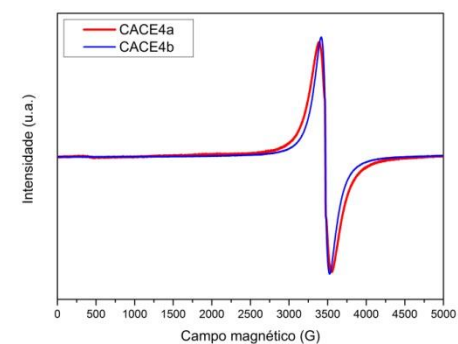
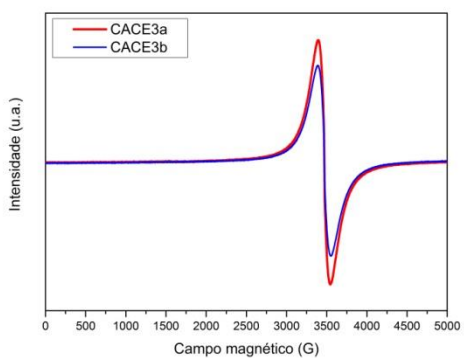
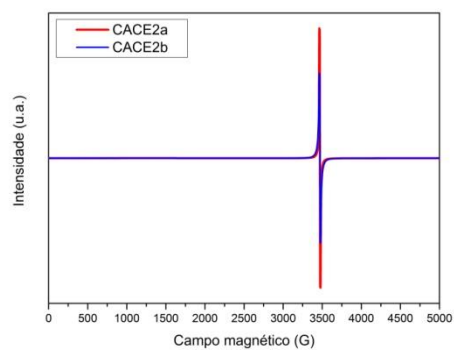
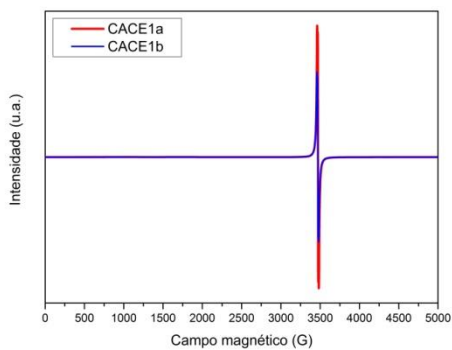
## APÊNDICE 2

Resultados das análises de espectroscopia Raman das amostras CACE3a e CACE7a (TC 600 °C) e CACE5a e CACE6a (TC 400 °C) e a deconvolução Lorentziana das amostras.



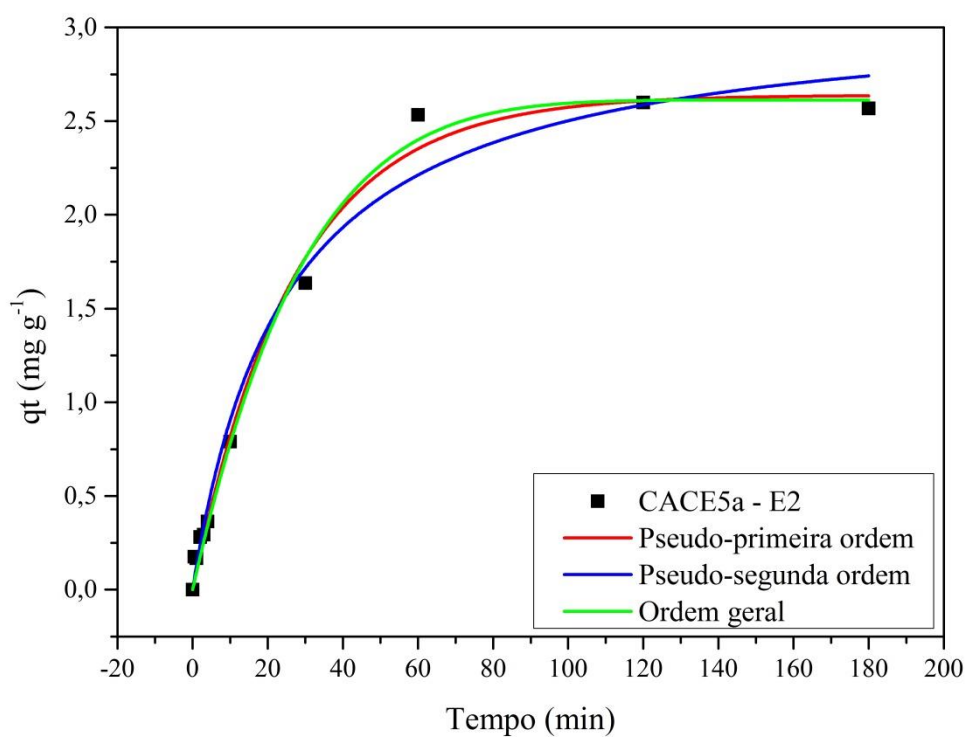
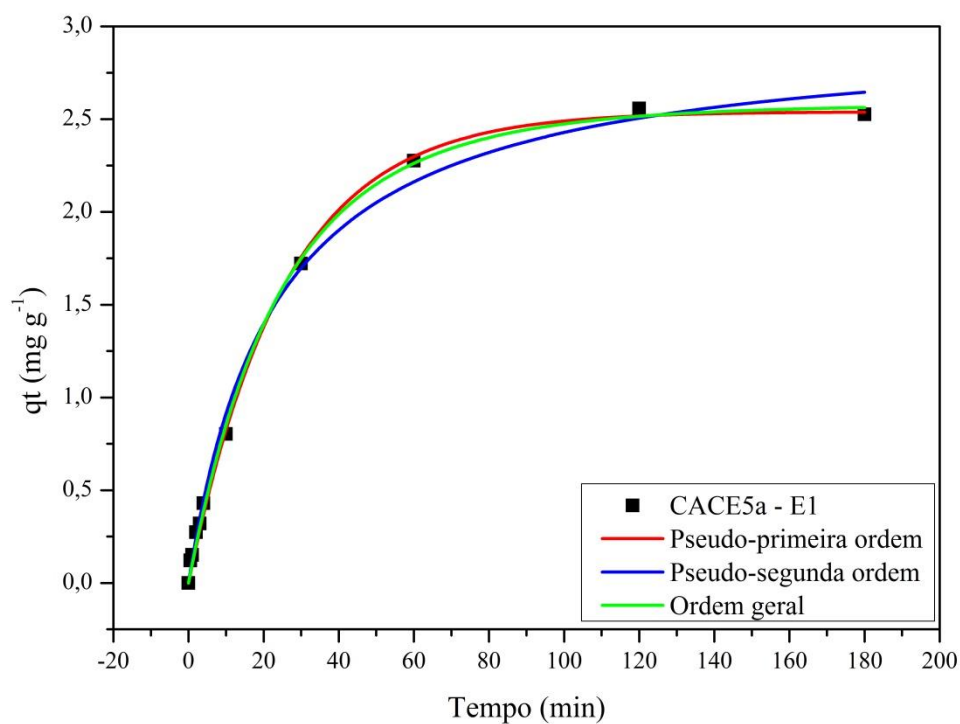
### APÊNDICE 3

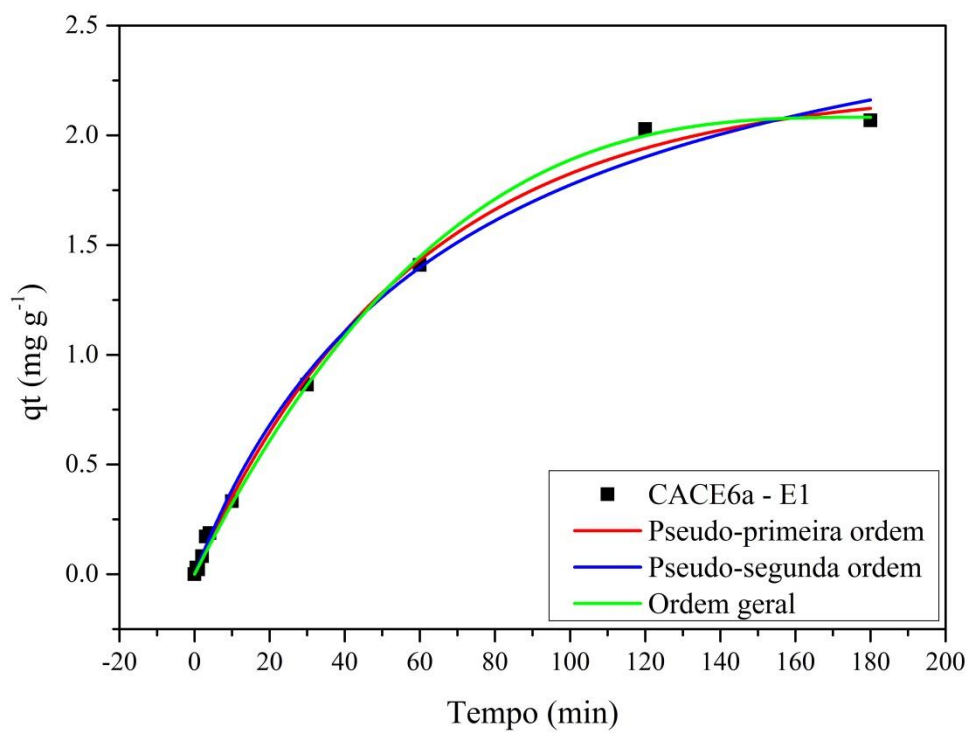
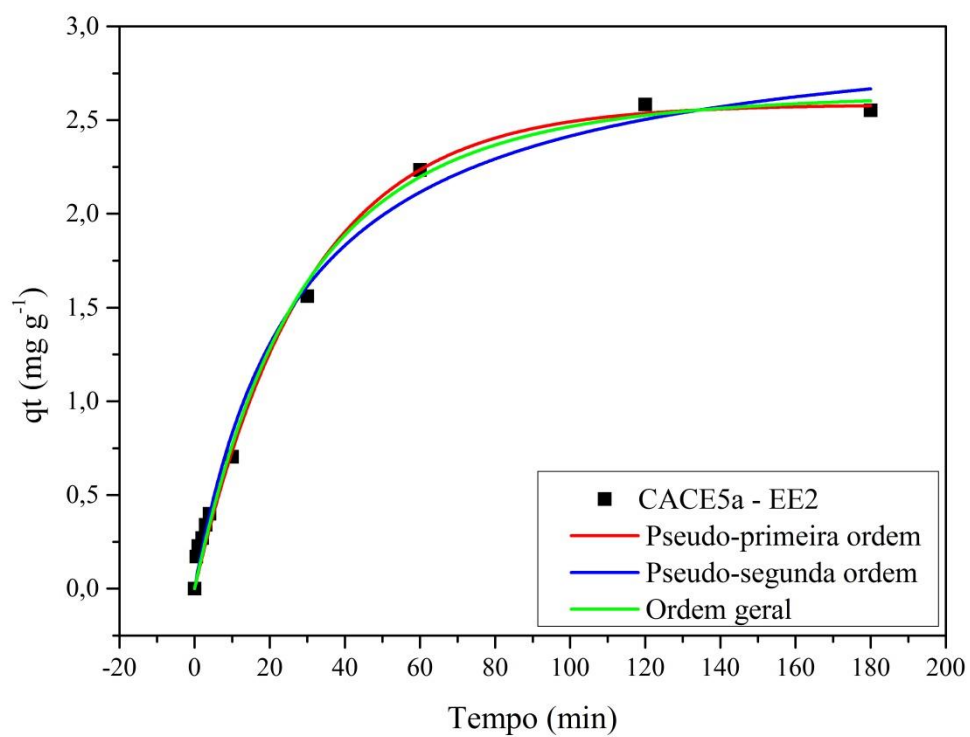
Espectros de EPR das amostras do planejamento fatorial  $2^3$  e suas replicatas.

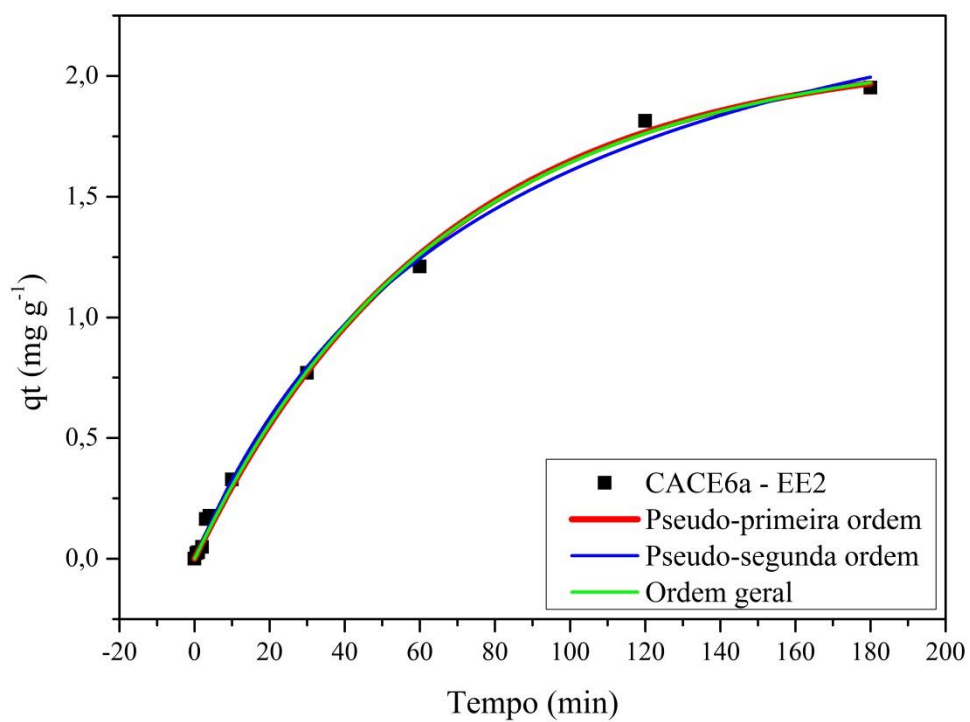
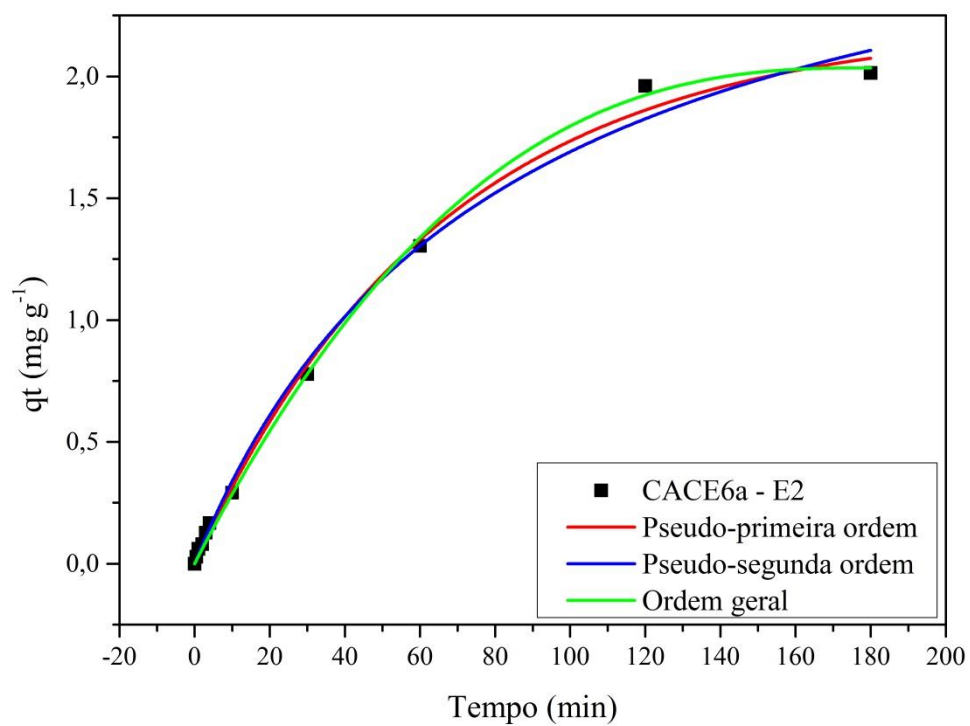


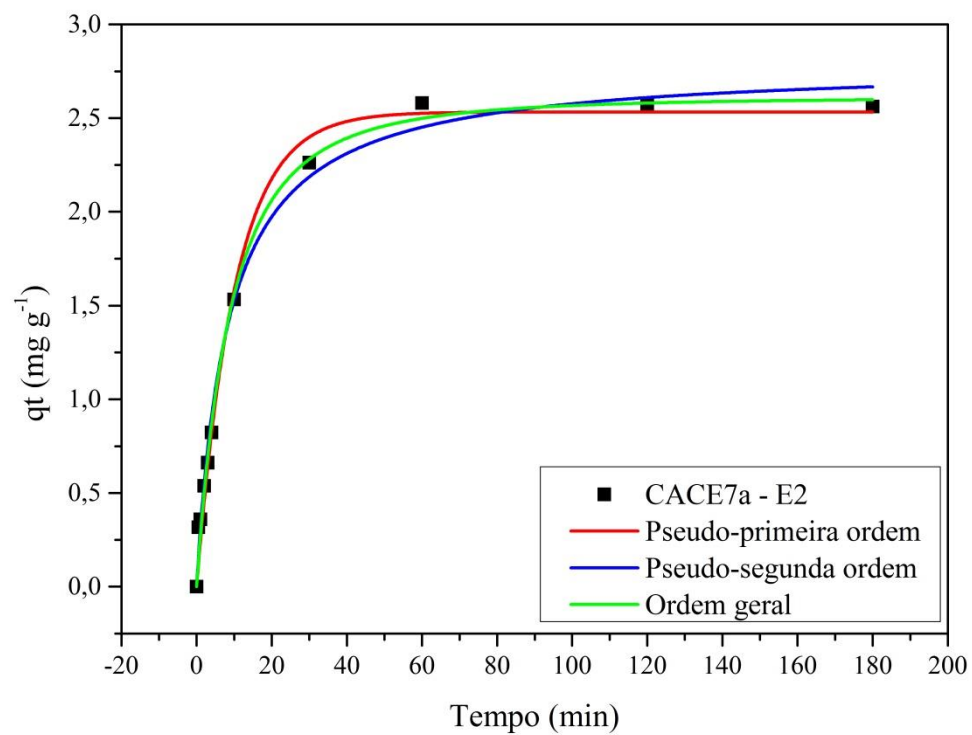
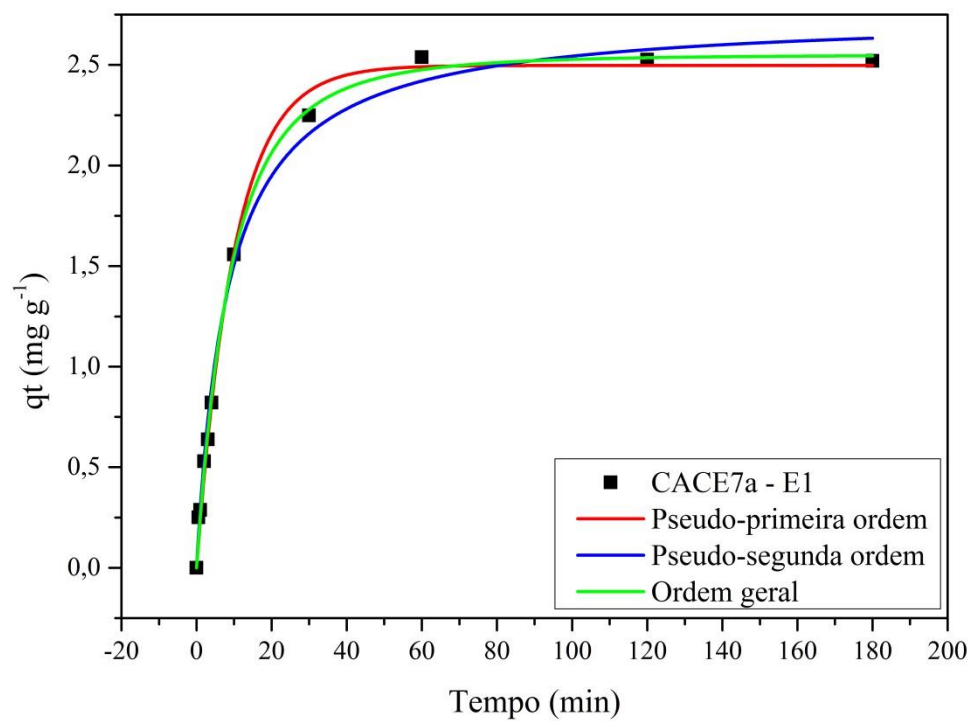
#### APÊNDICE 4

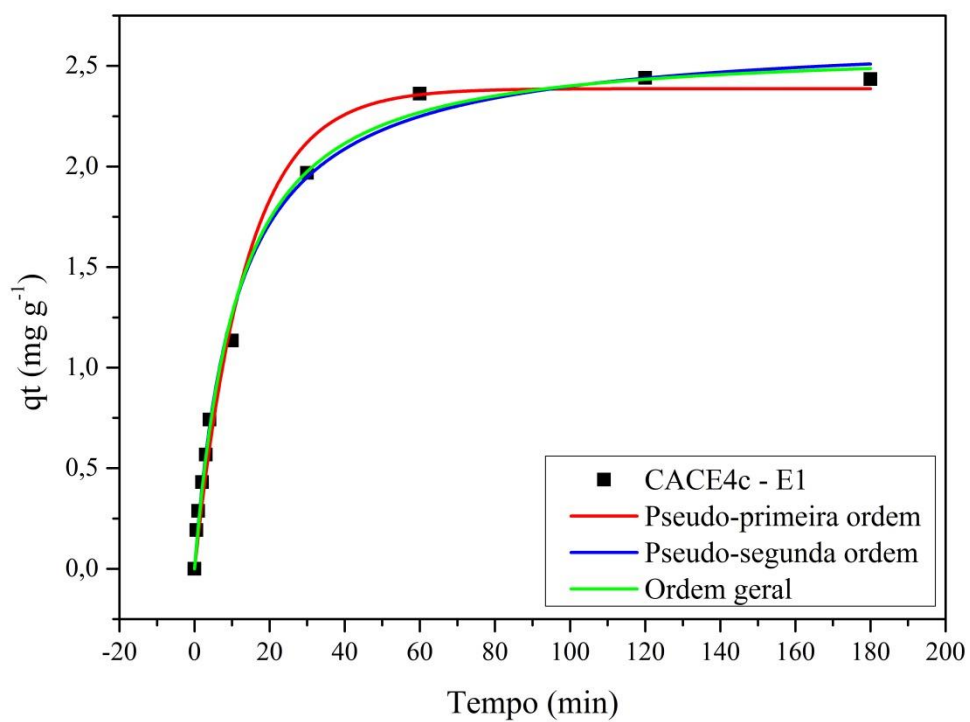
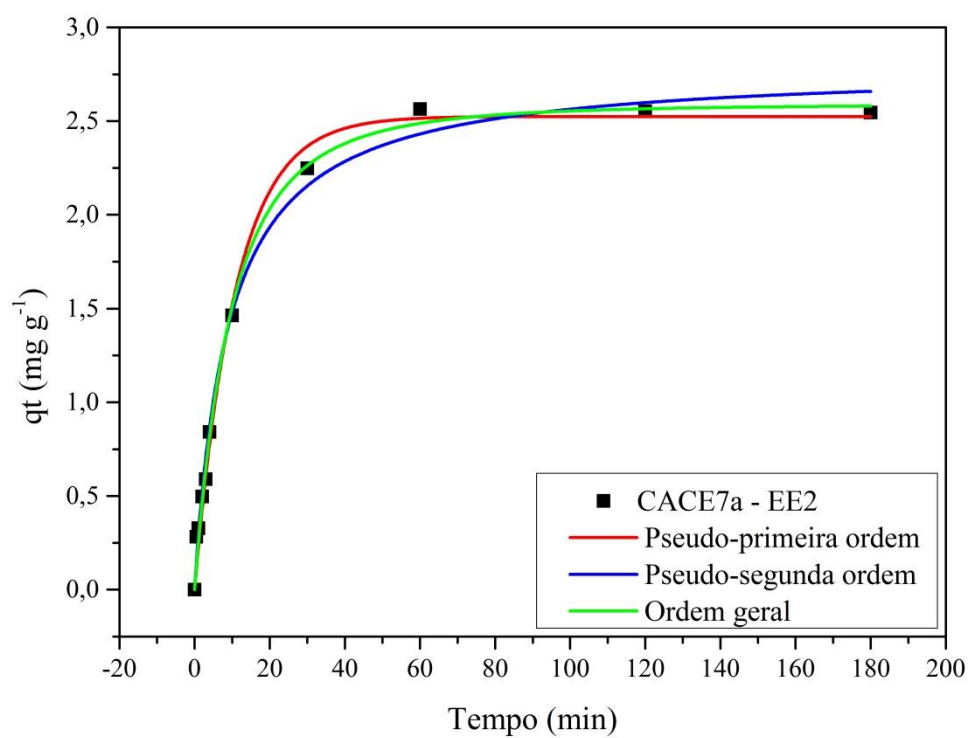
Curvas de cinética de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 a 25 °C em pH 8,0 e massa de adsorvente de 20,0 mg.

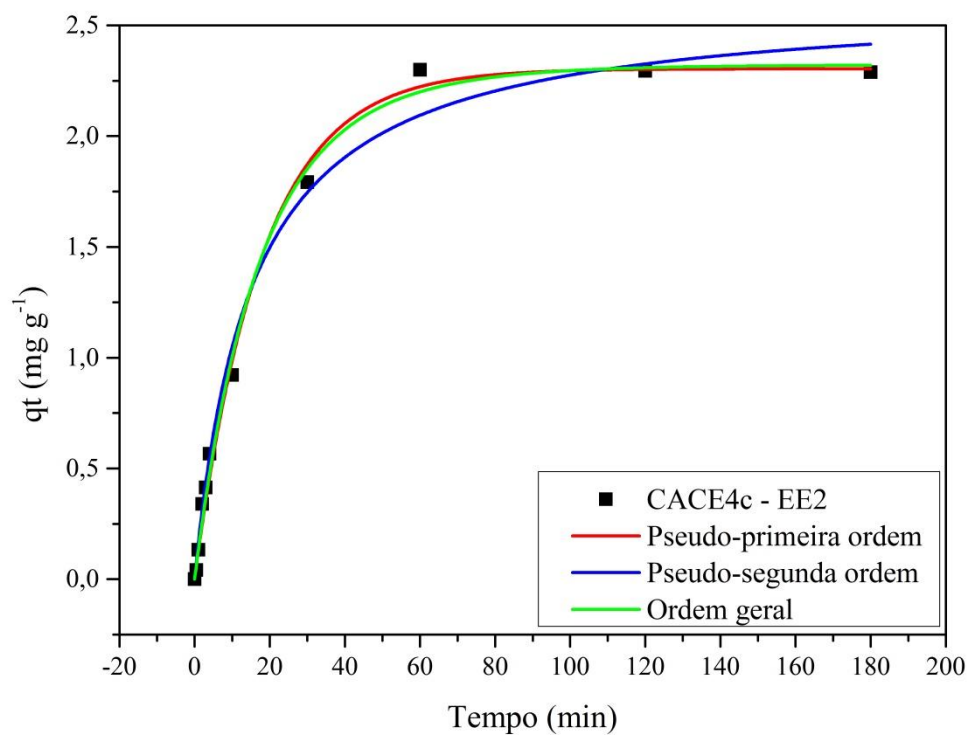
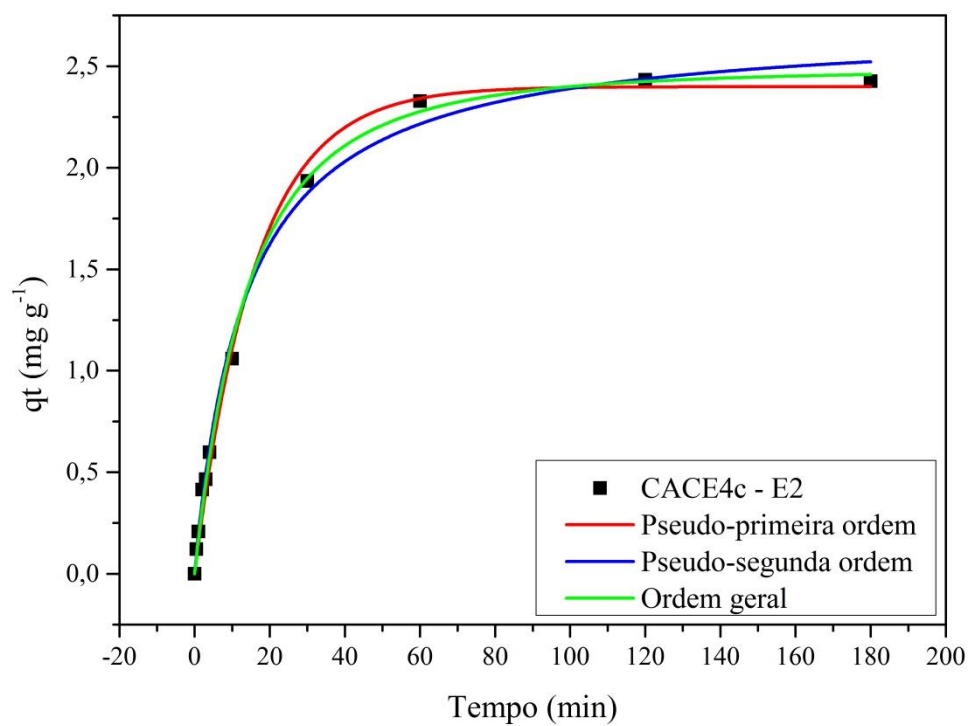




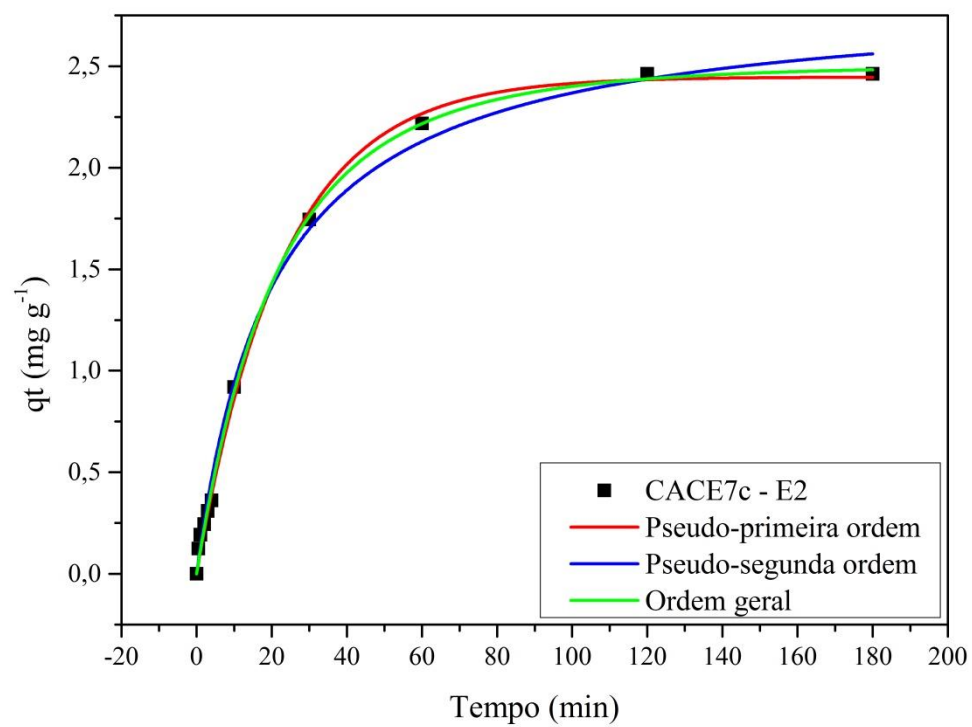
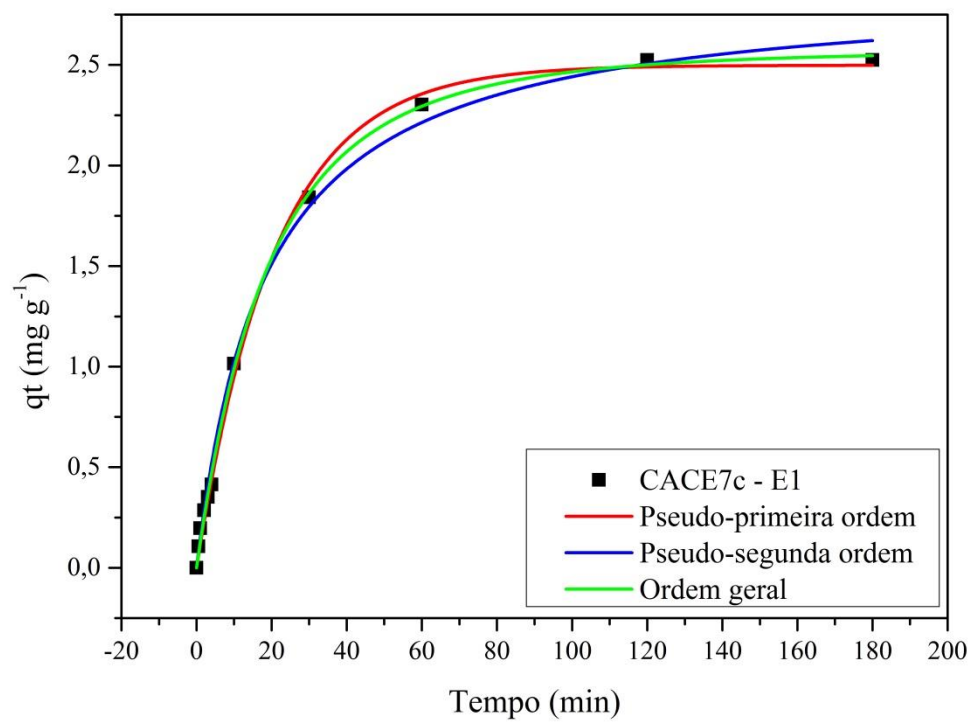


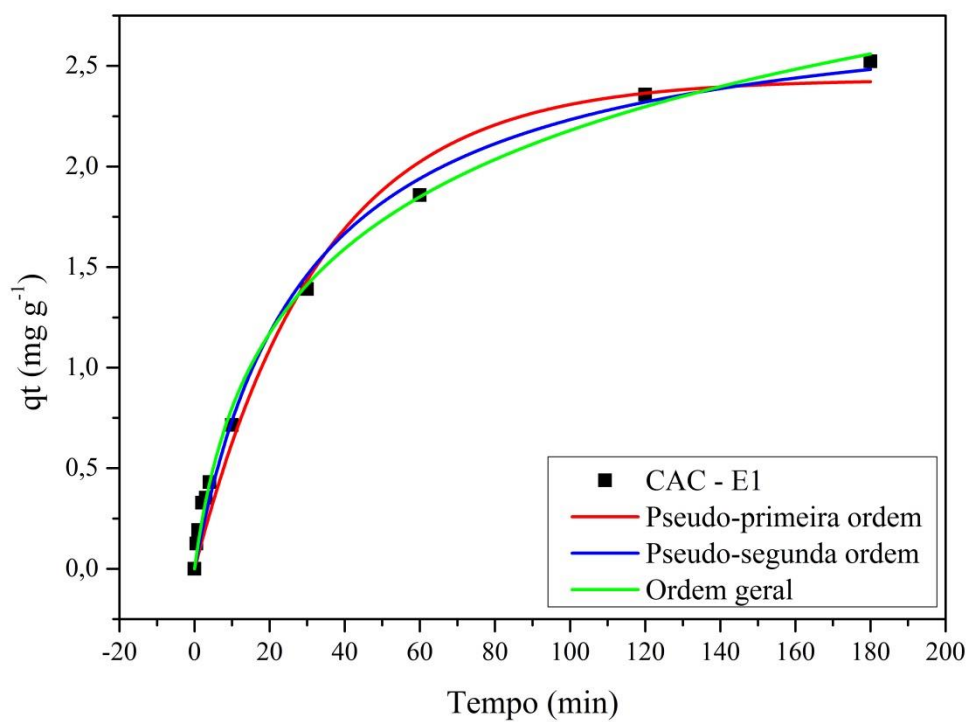
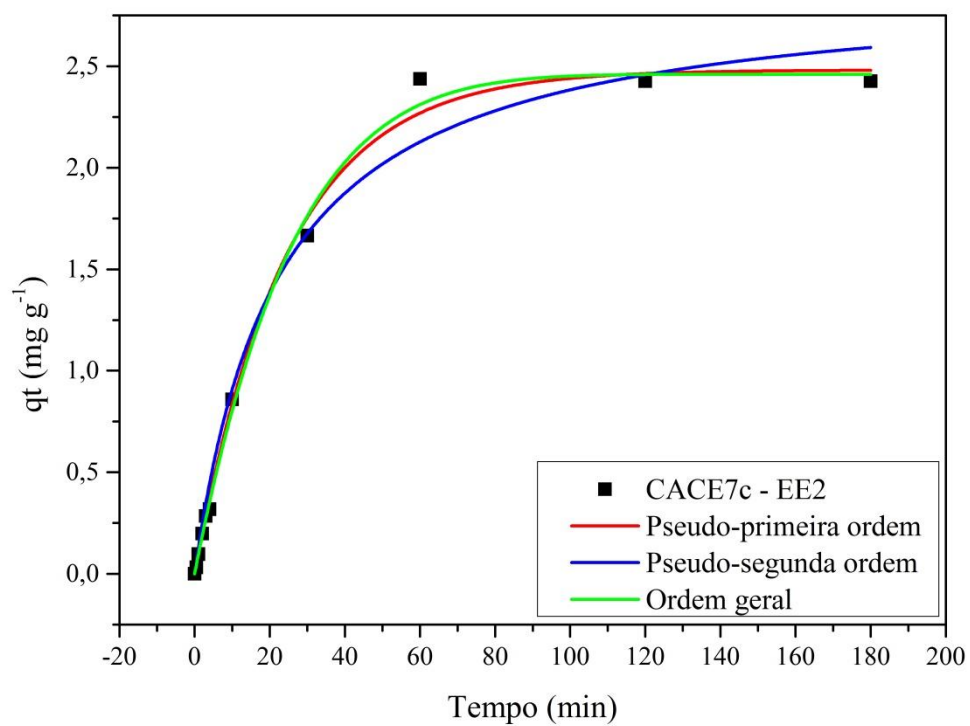


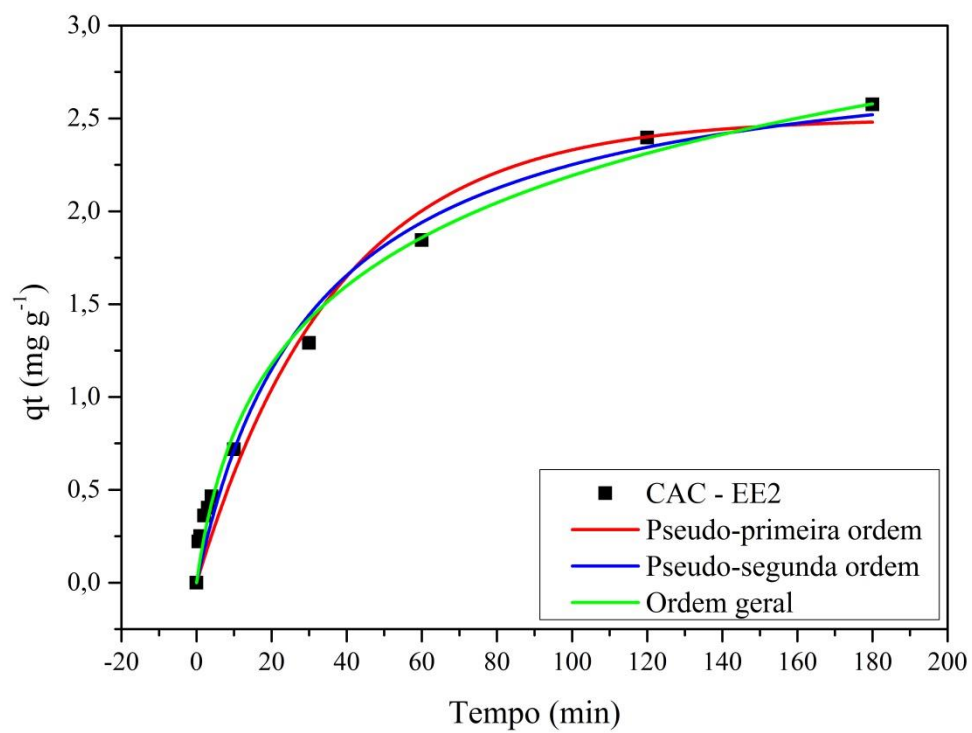
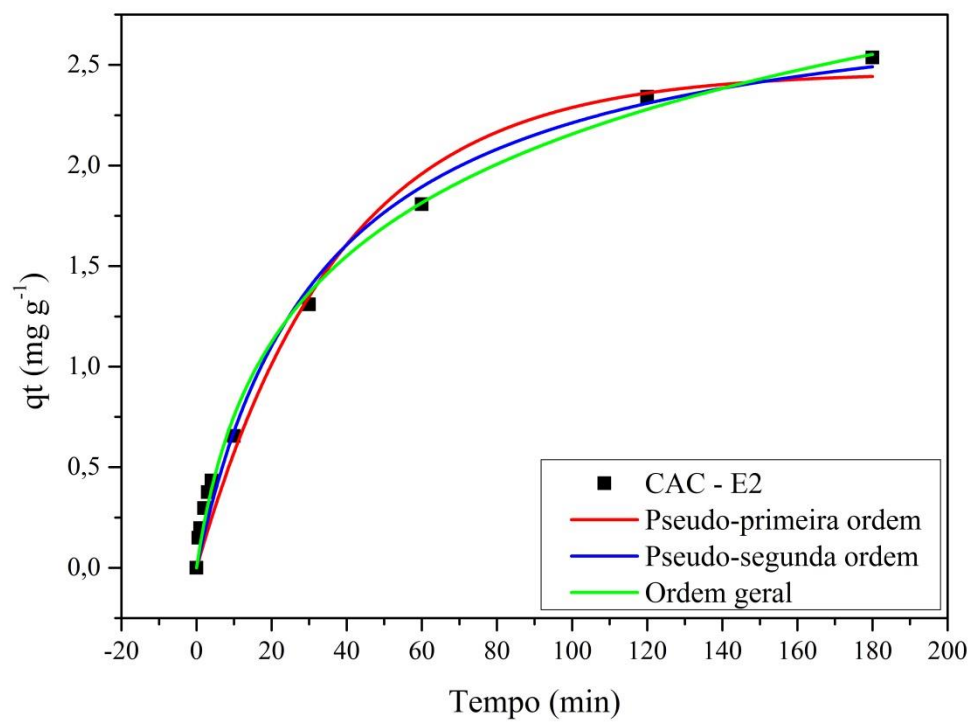






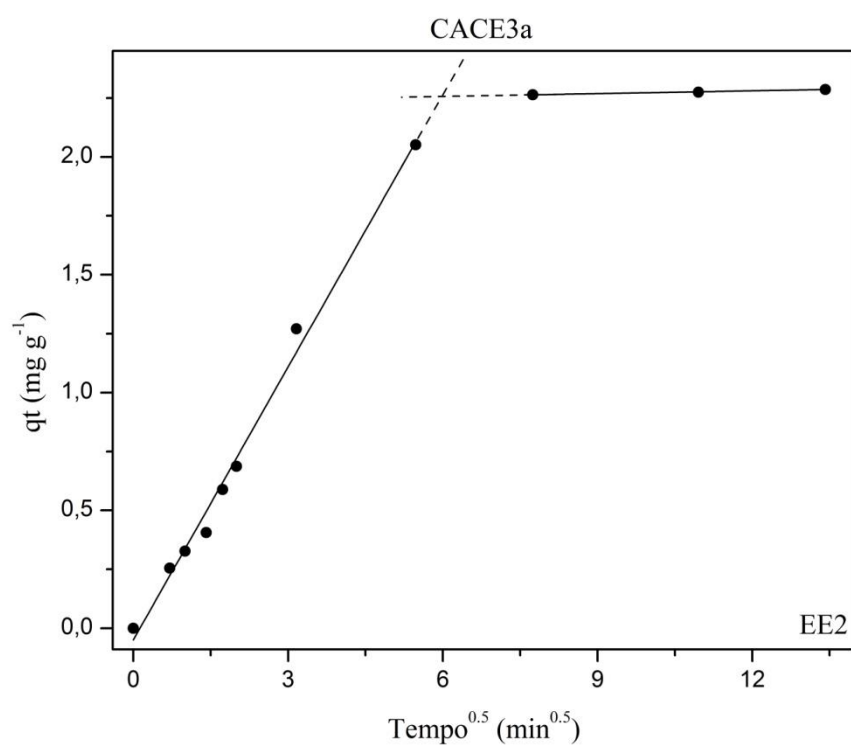
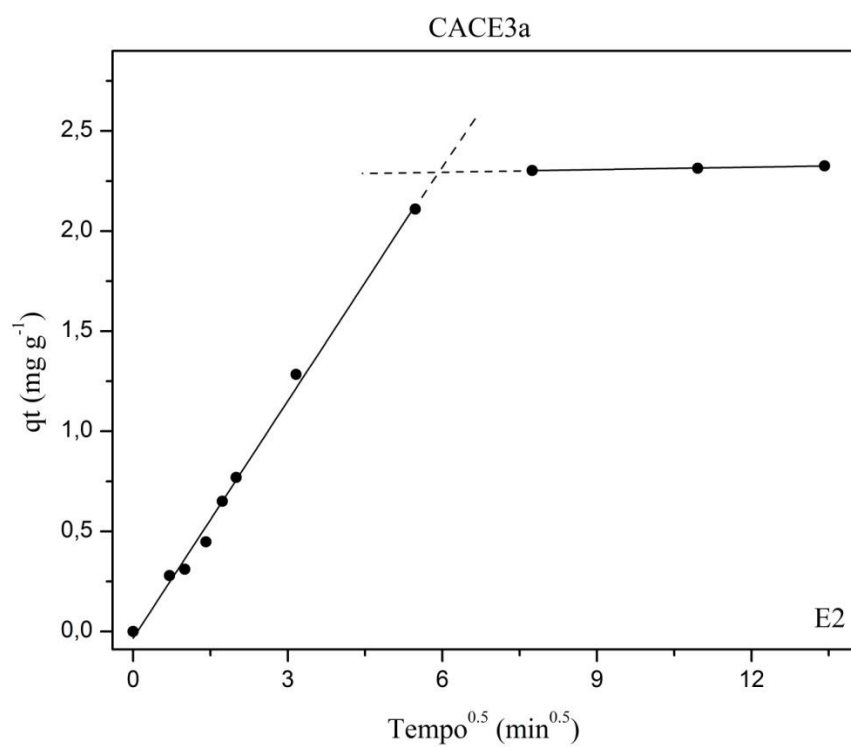


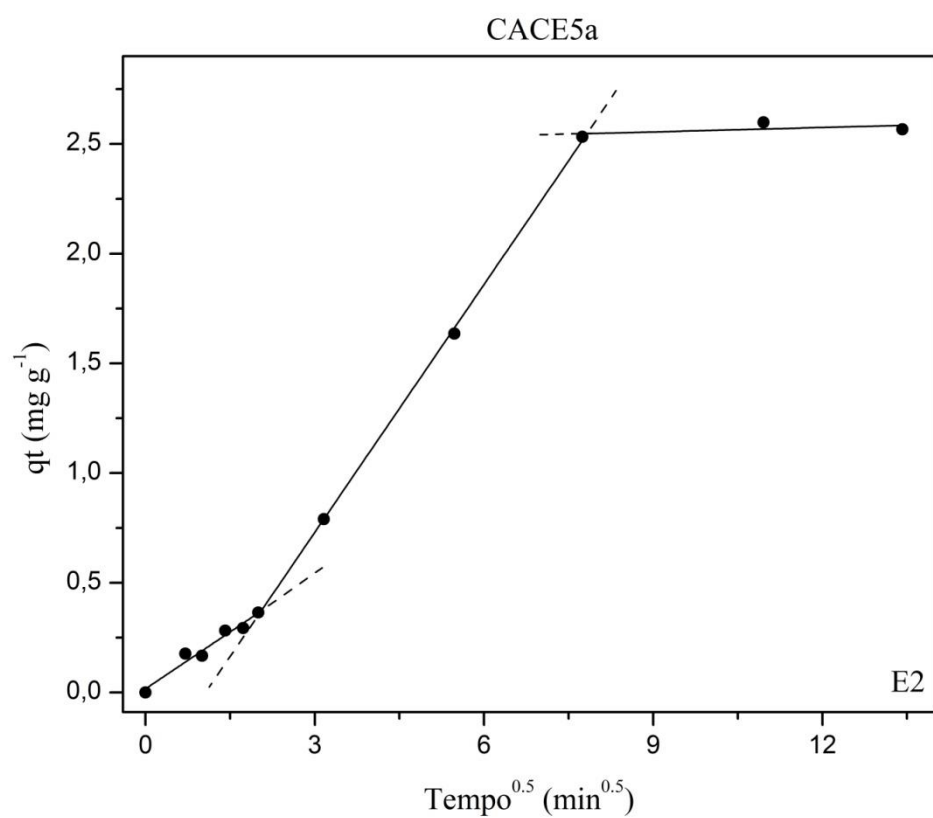
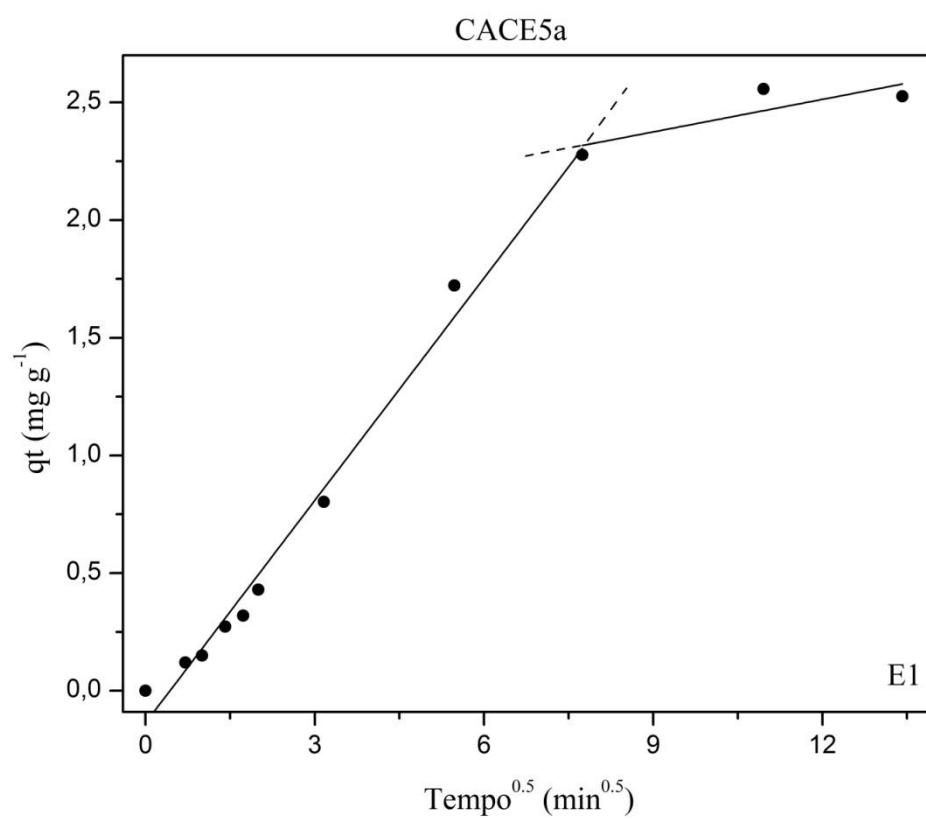


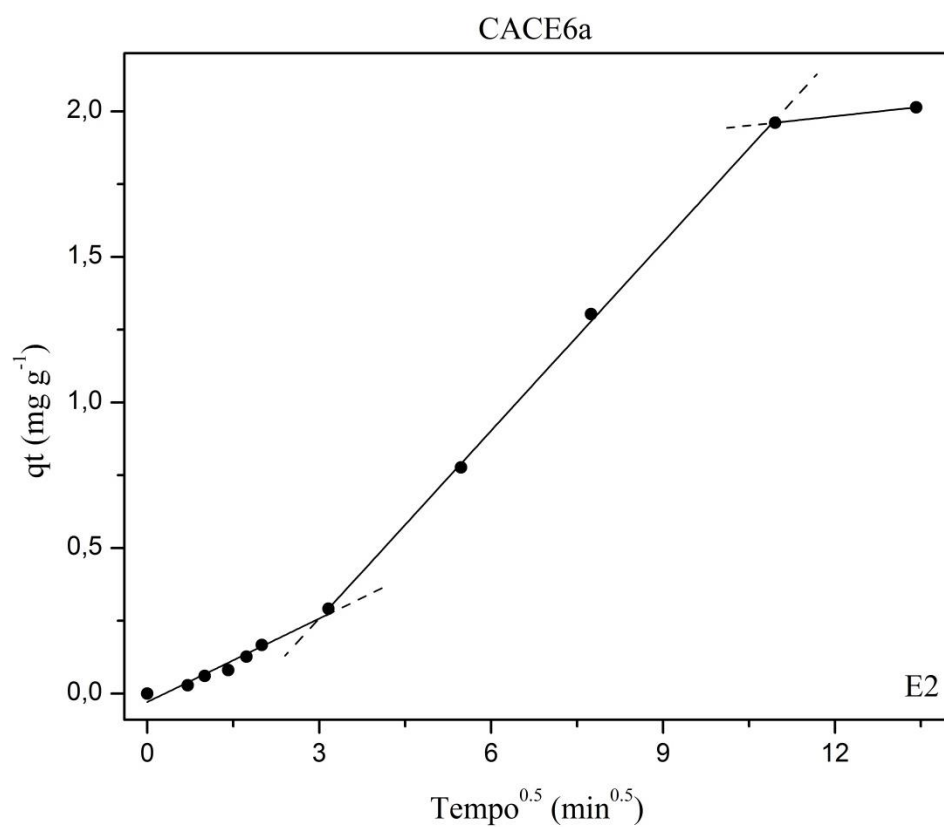
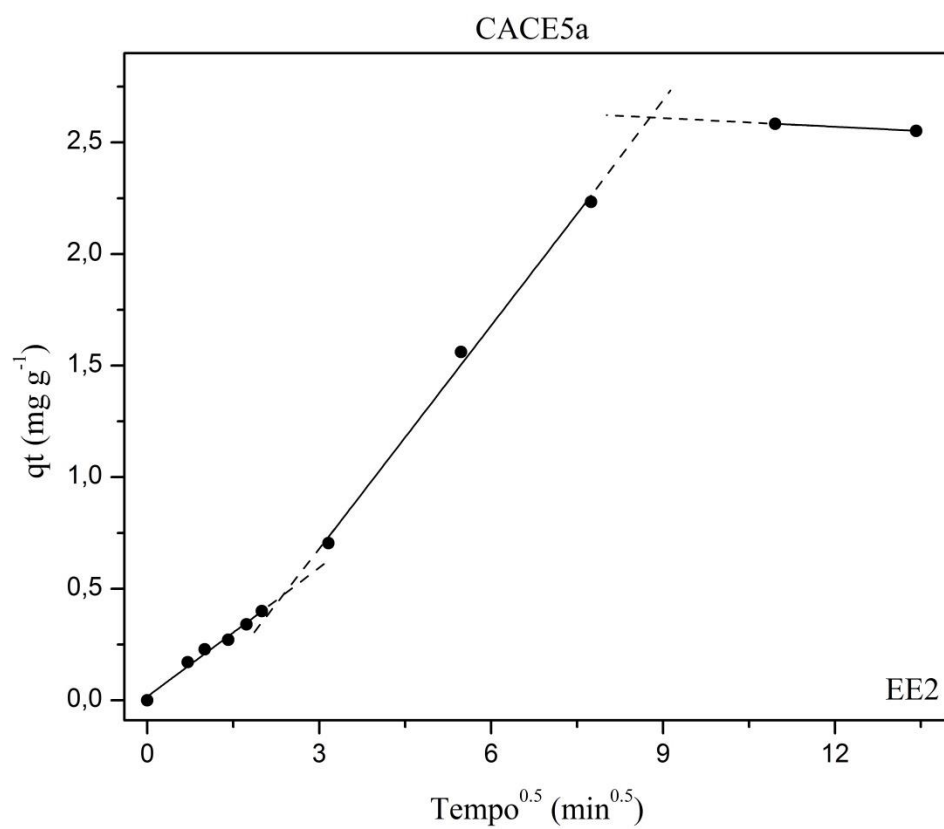


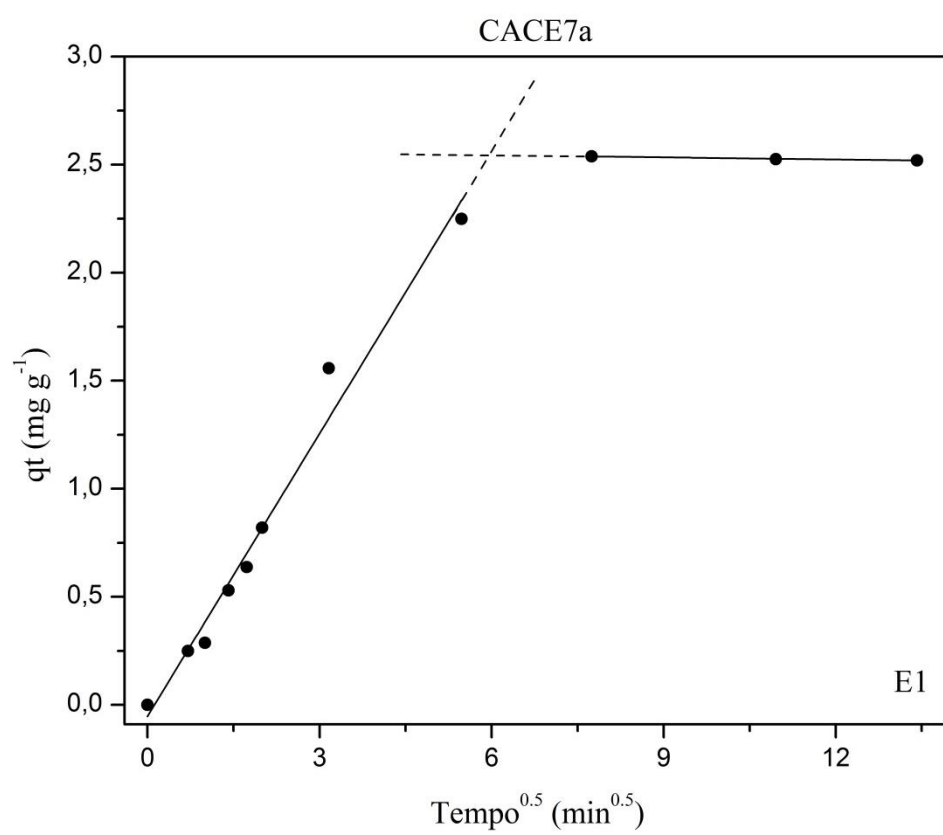
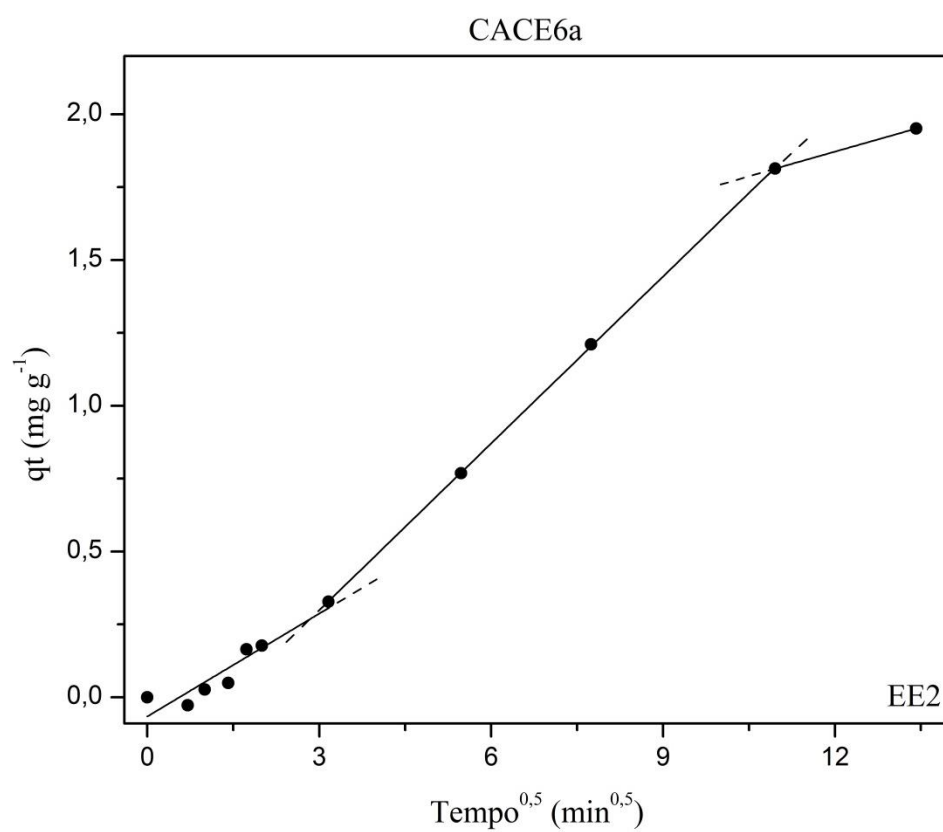
## APÊNDICE 5

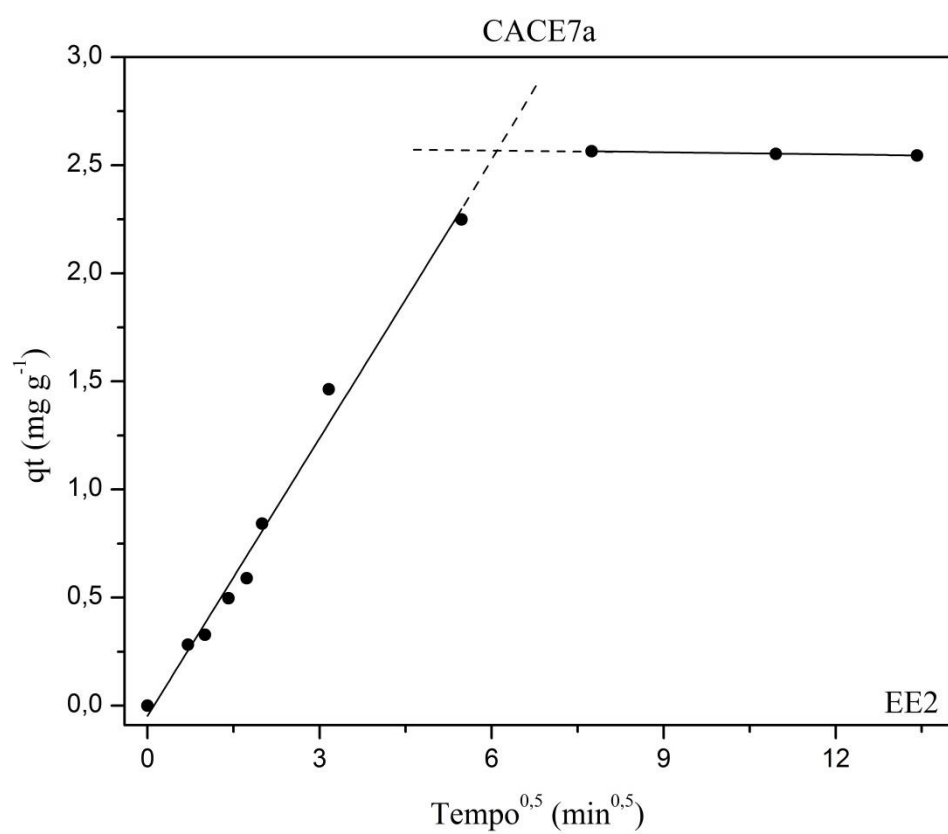
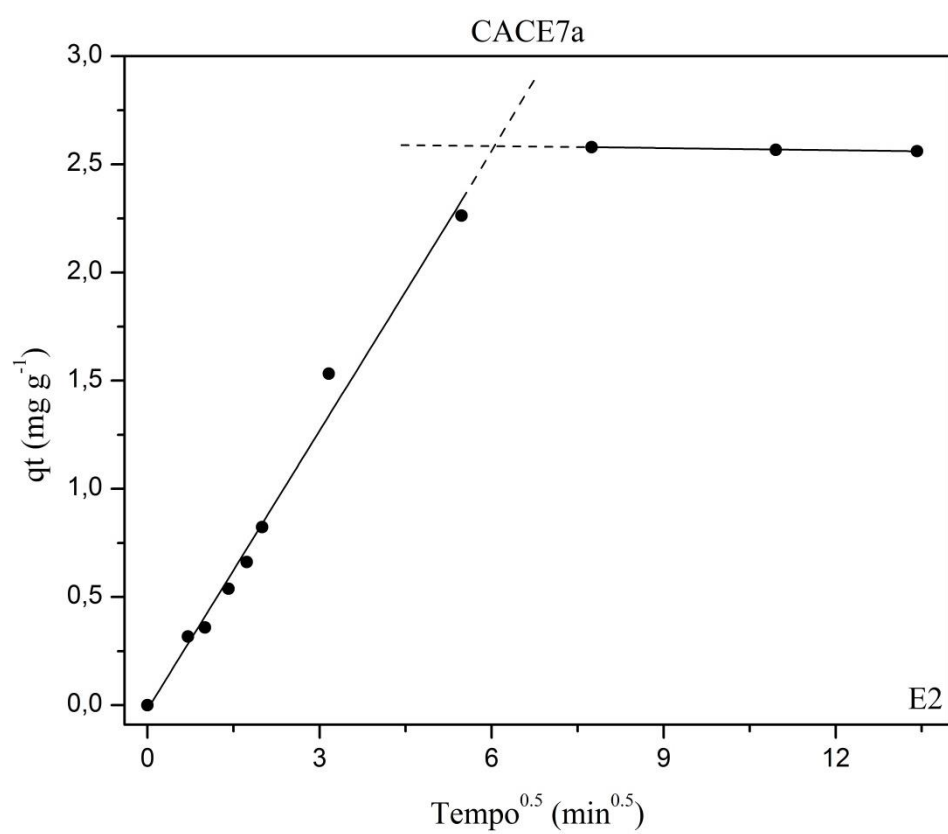
Modelo de difusão intrapartícula dos hormônios E1, E2 e EE2.



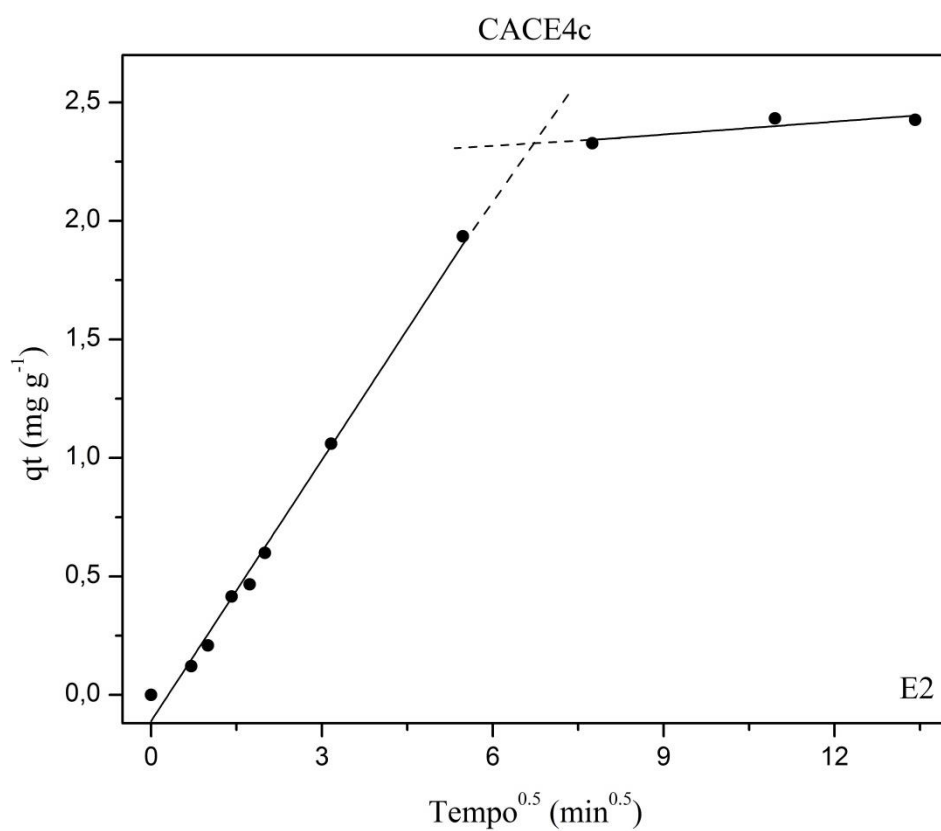
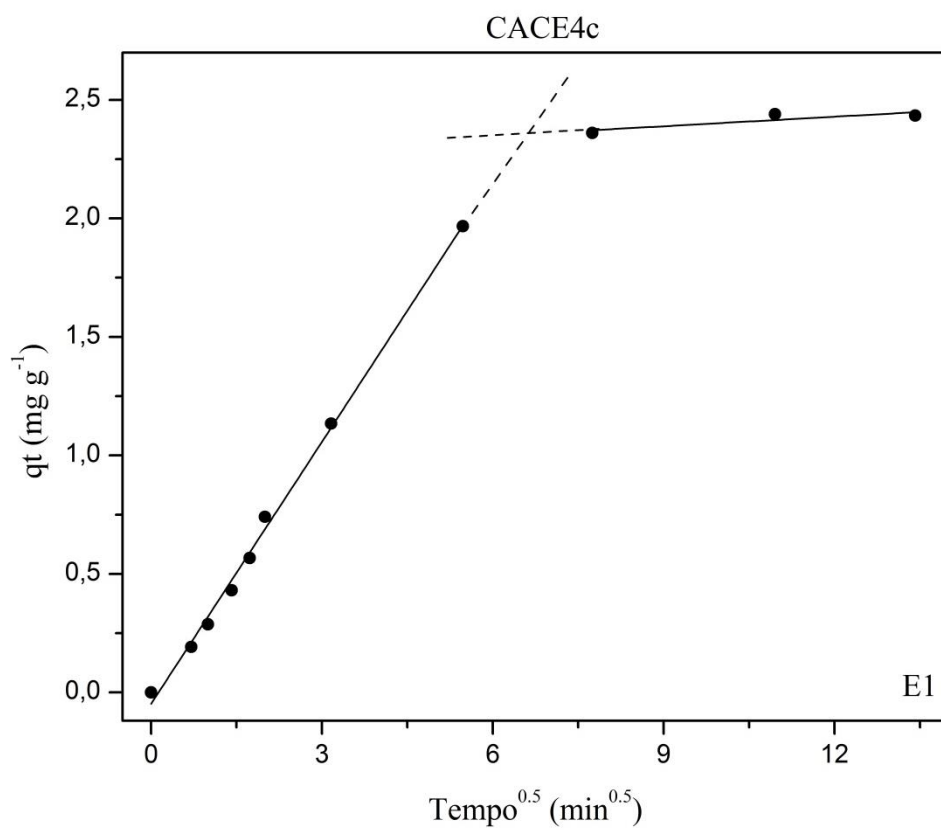


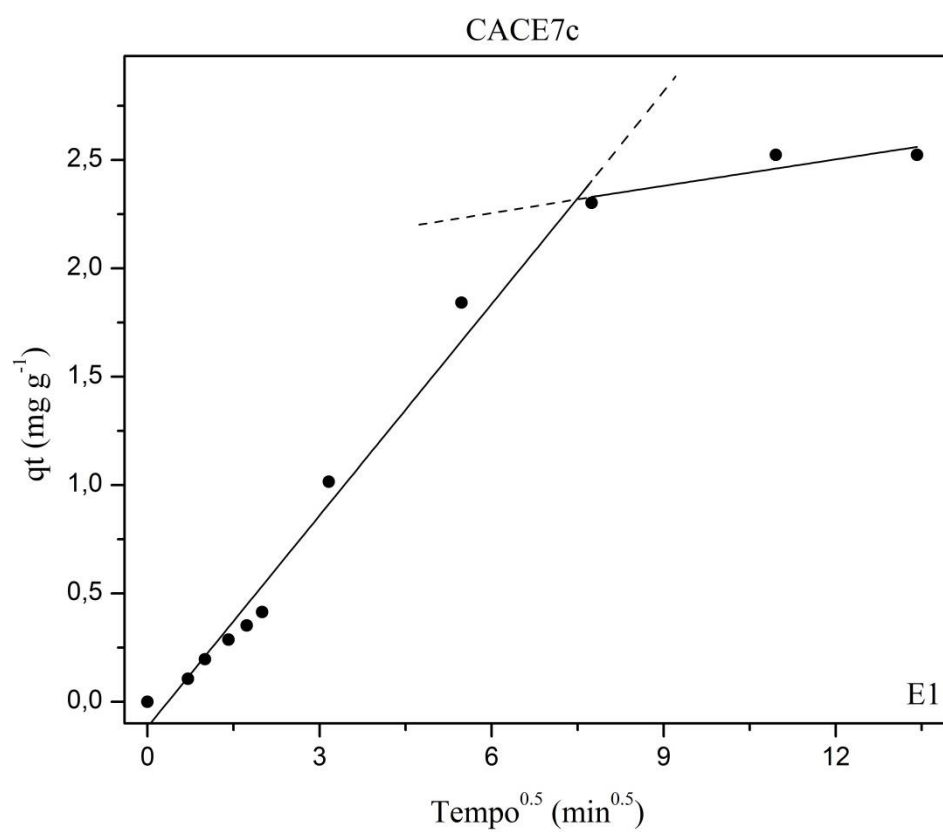
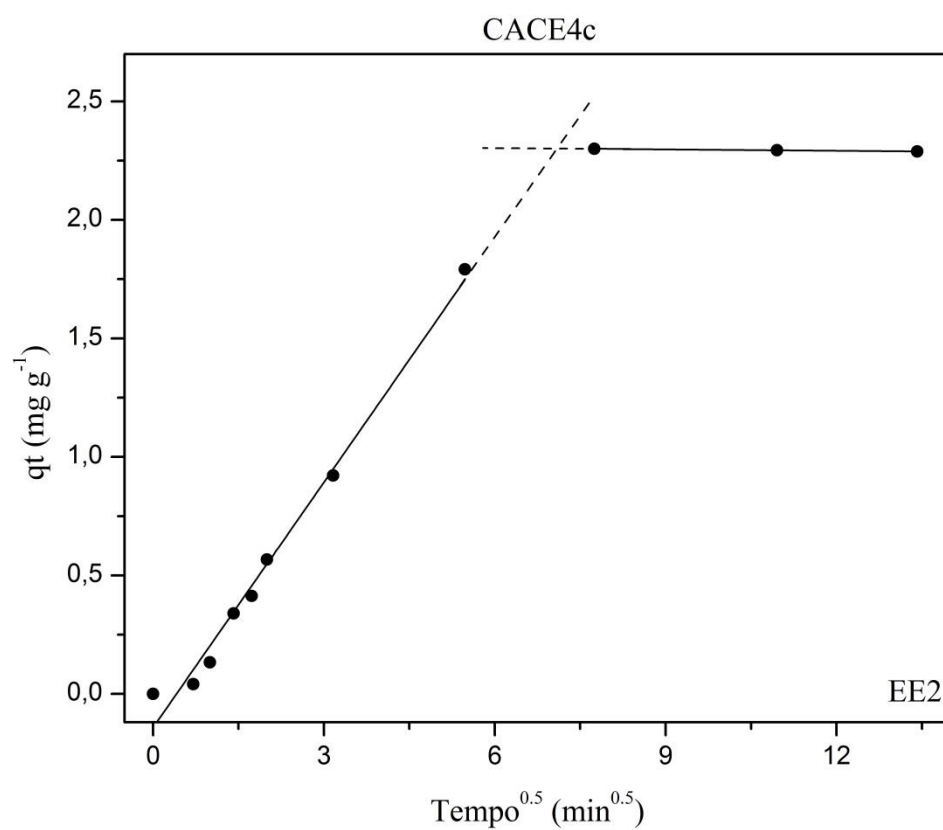


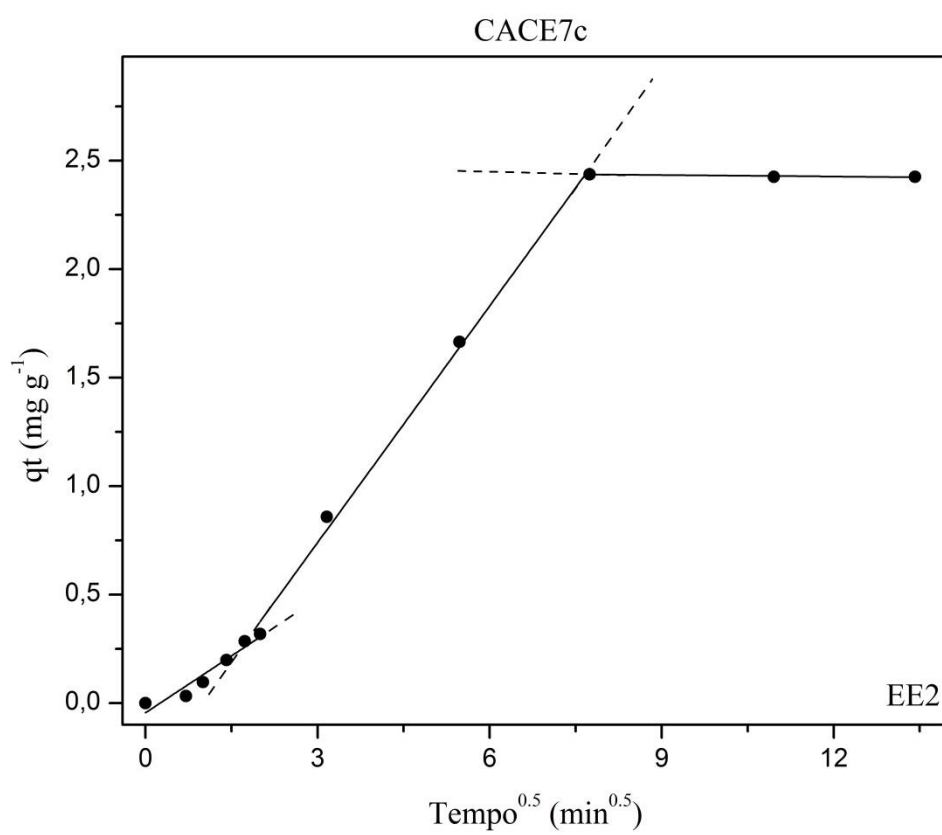
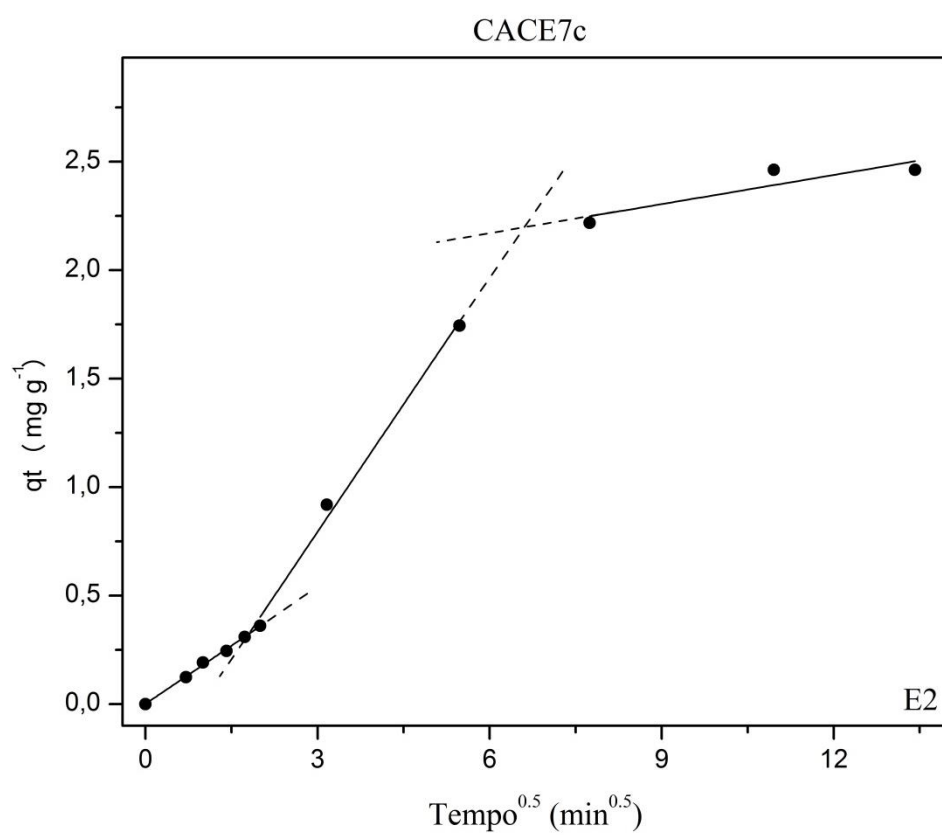


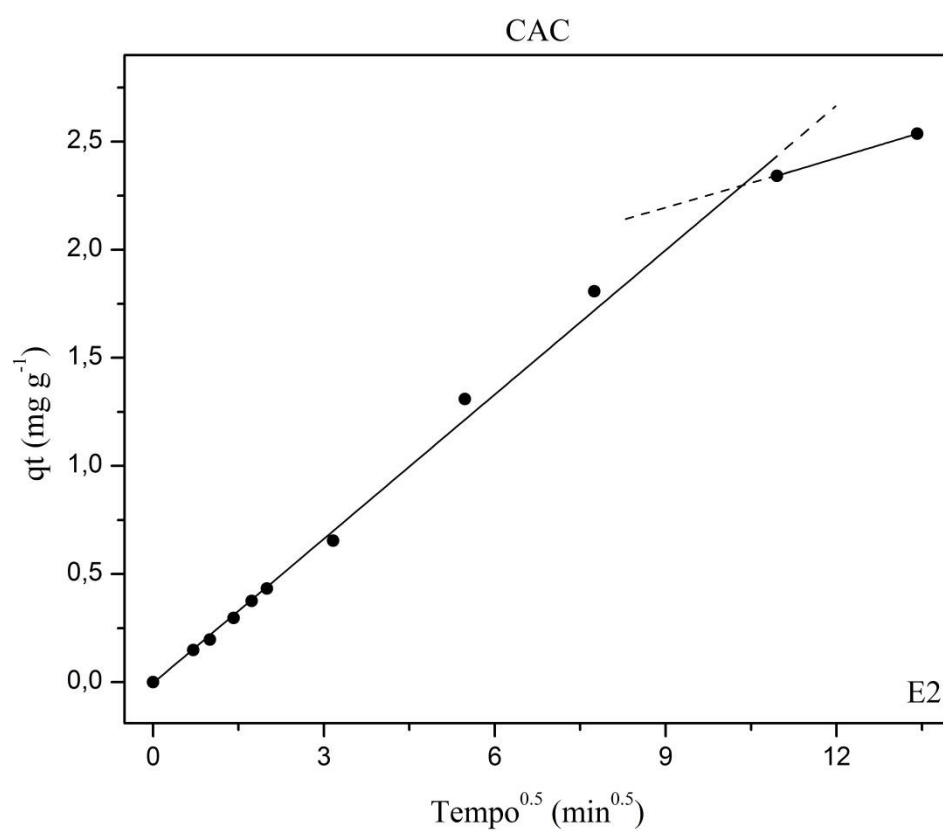
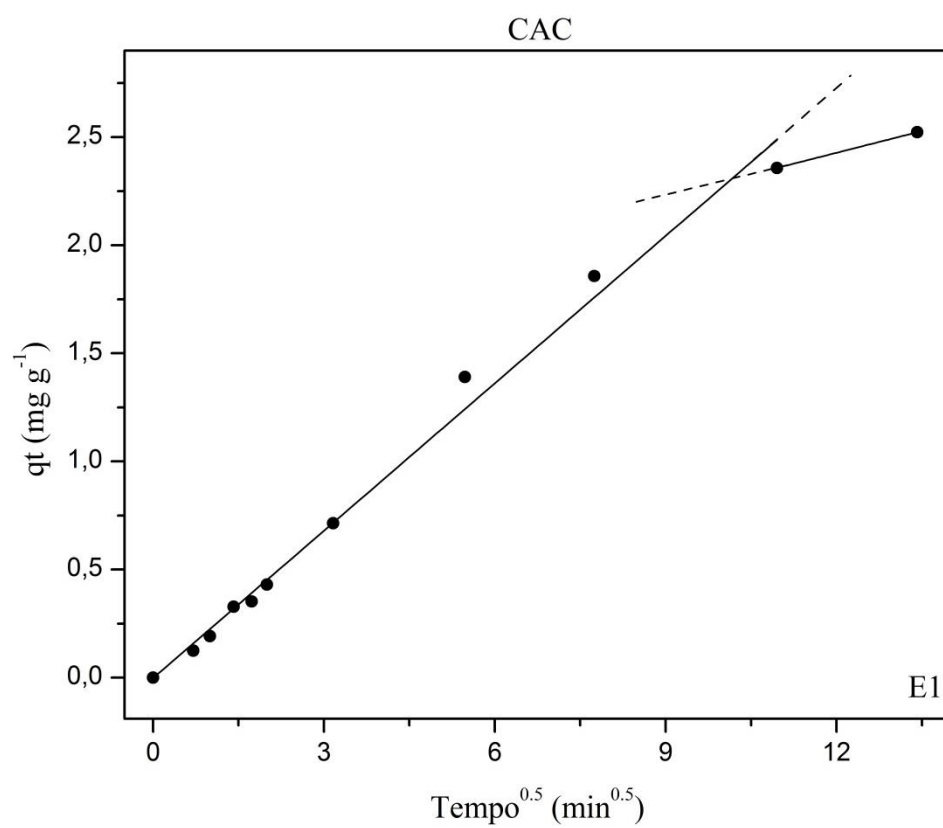


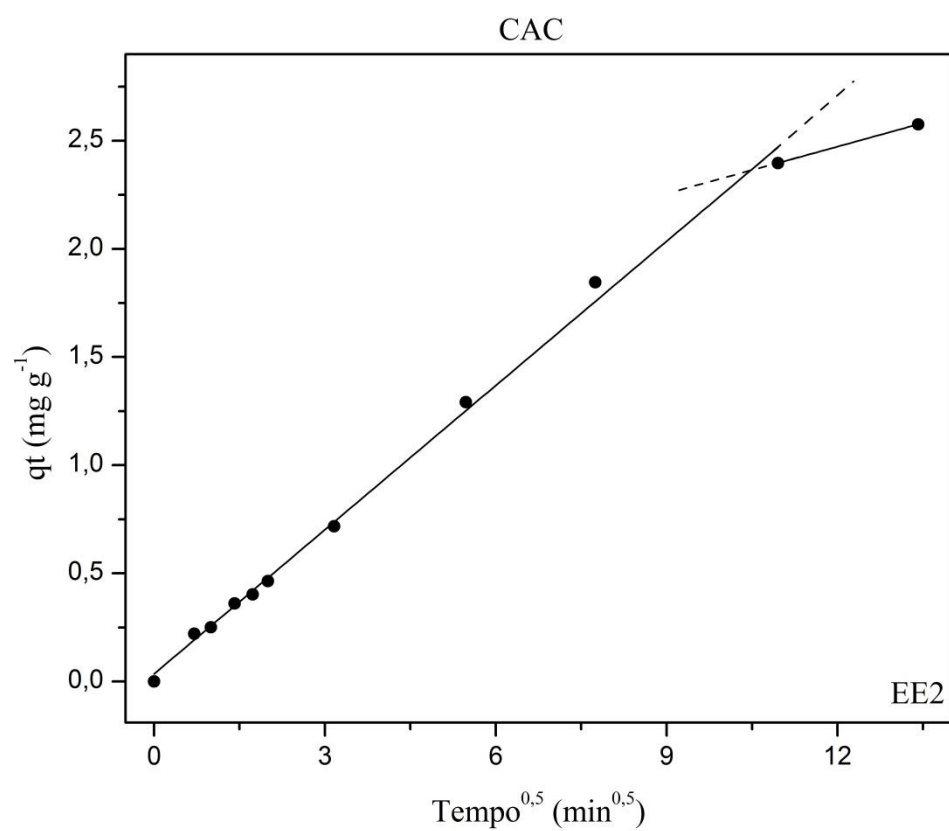












## APÊNDICE 6

### Produção científica

#### A6.1 Patente

Mangrich, A. S.; **Schultz, J.** Material carbonoso com estrutura similar a grafeno produzido a partir de casca esgotada de acácia negra adsorvedor de compostos hidrofóbicos. 2016, Brasil.

Número do registro: BR1020160105005

Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

#### A6.2 Artigos publicados

- ✓ Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cores in biochar, M.Y. Khan, A.S. Mangrich, **J. Schultz**, F.S. Grasel, N. Mattoso, D.H. Mosca. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 116 , 42–48, 2015. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.10.008
- ✓ Photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> in biotemplates form in the decoloration of organic dye and inhibition of *E. Coli* growth, S. Silvestri, B. Batista, **J. Schultz**, A. Almeida, A.S.Mangrich, B. Szpoganicz. *Journal of Advances in Chemistry*, Vol. 12, No. 3, 4247-4255, 2016.
- ✓ Doped and undoped anatase-based plates obtained from paper templates for photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub>, S. Silvestri, B. Szpoganicz, **J. Schultz**, A.S.Mangrich, D. Hotza, D.E. García, J.A. Labrincha. *Ceramics International*, Vol. 42, No. 10, 12074-12083, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.137
- ✓ Catalytic promiscuity of mononuclear copper(II) complexes in mild conditions: Catechol and cyclohexane oxidations, Francine T. Ferre, Jackson A.L.C. Resende, **Juliana Schultz**, Antonio S. Mangrich, Roberto B. Faria, Alexandre B. Rocha, Marciela Scarpellini. *Polyhedron*, Vol 123, 293 – 304, 2016.  
DOI: 10.1016/j.poly.2016.11.045

- ✓ Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*), Grasel, F. S., Stiehl, A. C. R., Bernardi, L. P., Herpich, T. L., Behrens, M. C., Andrade, J. B., **Schultz, J.**, Mangrich, A. S. *Revista Virtual de Química*, Vol. 9, No. 1, 4-14, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170003
  
- ✓ Using Magnetized ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / Biochar Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters, Tassya T. S. Matos, **Juliana Schultz**, Muhammad Y. Khan, Everton F. Zanoelo, Antônio S. Mangrich, Bruno R. Araújo, Sandro Navickienea, Luciane P. C. Romão. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. DOI: 10.21577/0103-5053.20170042
  
- ✓ Contribuição química para o plano de gerenciamento de águas residuais de serviços de saúde, Ingrid Fiedler da Costa Machado, **Juliana Schultz**, Patricio Peralta Zamora, Antônio S. Mangrich. *Química Nova*, Vol. 40, No. 5, 548-553, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170045
  
- ✓ Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer, Amanda A. França, **Juliana Schultz**, Roger Borges, Fernando Wypycha, Antonio S. Mangrich Romão. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. DOI: 10.21577/0103-5053.20170072